

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГИИ СИ —
Заместитель генерального директора
ФГУП «ВНИИФТРИ»

М.В. Балаханов

2005 г.

рН-метрия

СТАНДАРТ-ТИТРЫ
для приготовления буферных растворов —
рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов
СТ-рН-01

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
ГИИШЕ.410408.501 МП

«р 31193-06

Санкт-Петербург
2005

СОДЕРЖАНИЕ

1. Вводная часть	3
2. Операции поверки	3
3. Средства поверки.	3
4. Условия поверки и подготовка к ней.	4
5. Требования безопасности.	4
6. Проведение поверки.	5
6.1 Внешний осмотр.	5
6.2 Определение массы навески вещества, входящего в состав стандарт-титра, и относительной погрешности массы навески	5
6.3 Определение рН и абсолютной погрешности рН буферных растворов– рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов	5
7. Обработка результатов измерений.	7
8. Оформление результатов поверки.	7
Приложение А – Характеристики стандарт-титров.	8

1 Вводная часть

1.1 Настоящая методика распространяется на СИ «Стандарт-титры для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов СТ-рН-01» (далее - стандарт-титры) и устанавливает методы и средства первичной поверки стандарт-титров.

Периодической поверке стандарт-титры не подлежат.

1.2 Поверке подлежит каждая партия стандарт-титров, прошедших приемо-сдаточные испытания в соответствии с ТУ 2642-016-45579693-2005. Для проведения поверки из каждой партии стандарт-титров отбирается не менее 3-х образцов каждой модификации. Отбор образцов проводится в соответствии с ГОСТ 3885-73.

1.3 Поверка производится в соответствии с требованиями ПР 50.2.006–94.

2 Операции поверки

2.1 Объем, содержание и последовательность выполнения операций поверки должны соответствовать таблице 1.

Таблица 1 — Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки
1 Внешний осмотр	6.1
2 Определение массы навески вещества, входящего в состав стандарт-титра, и относительной погрешности массы навески	6.2
3 Определение рН и абсолютной погрешности рН рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов	6.3

2.2 При получении отрицательных результатов по любому пункту операций таблицы 1 поверку прекращают, а поверяемую партию стандарт-титров признают негодной для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН.

3 Средства поверки

3.1 При проведении поверки стандарт-титров должны применяться средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2 — Средства измерений для поверки стандарт-титров

Наименование, тип аппаратуры	ГОСТ, ТУ	Технические характеристики, погрешность
1	2	3
Компаратор рН КрН-01 — рабочий эталон рН 1-го разряда	RU.E.31.002.A № 17962	Номинальные значения рН в соответствии с ГОСТ 8.134-98, абсолютная погрешность $\Delta pH = \pm 0,001$
Буферные растворы – рабочие эталоны рН 1-го разряда	RU.C.31.002.A № 7796	Номинальные значения рН в соответствии с ГОСТ 8.134-98, абсолютная погрешность $\Delta pH = \pm 0,004$
Эталонный рН-метр 2-го разряда со стеклянным электродом и электродом сравнения	ГОСТ 8.120-99	Номинальные значения рН в соответствии с ГОСТ 8.134-98, абсолютная погрешность $\Delta pH = \pm 0,01$

1	2	3
Буферные растворы – рабочие эталоны рН 2-го разряда	ГОСТ 8.135-2004	Номинальные значения рН в соответствии с ГОСТ 8.134-98, абсолютная погрешность $\Delta pH = \pm 0,01$
Весы аналитические	ГОСТ 24104	Предел взвешивания 210 г., класс точности 2,0

3.2 Допускается применение других средств измерений, не указанных в таблице 2, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых стандарт-титров с требуемой точностью.

4 Условия поверки и подготовка к ней

4.1 Поверка проводится в нормальных климатических условиях по ГОСТ 8.395-80:

- температура воздуха от 15 до 25 °С;
- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

4.2 Поверяемые буферные растворы должны быть приготовлены в соответствии с указаниями инструкции по применению стандарт-титров ГИШЕ.410408.501Д6.

4.3 Эталонные и поверяемые буферные растворы должны быть термостатированы при температуре 25 °С с погрешностью, указанной в эксплуатационной документации на эталонные СИ.

4.4 Электропитание средств измерений производится при нормальных значениях параметров электрической сети по ГОСТ 22261-94:

- напряжение (220±4,4) В;
- частота (50±0,5) Гц;
- допускаемый коэффициент высших гармоник не более 5 %.

4.5 При проведении измерений не допускаются наличие сильных электрических и магнитных полей, тряска, удары и вибрации.

4.6 Средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006-94, иметь действующие свидетельства о поверке и подготовлены к проведению измерений в соответствии с указаниями эксплуатационной документации.

4.7 Требования к квалификации исполнителей

4.7.1 Исполнители поверочных работ должны иметь высшее или среднетехническое образование, владеть техникой потенциметрических и амперометрических измерений, знать нормативную и техническую документацию на стандарт-титры и иметь аттестат поверителя.

5 Требования безопасности

5.1 При проведении поверки должны выполняться общие правила техники безопасности и производственной санитарии по ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.005-88 а также указания соответствующих разделов эксплуатационной документации средств поверки.

5.2 К проведению поверки допускаются лица, изучившие документацию на стандарт-титры, средства поверки и прошедшие местный инструктаж по технике безопасности.

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре проверяется соответствие отобранных образцов стандарт-титров СТ-рН-01 требованиям комплектности, расфасовки, упаковки, маркировки (п.п. 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 ТУ).

При положительных результатах внешнего осмотра образцы стандарт-титров считаются пригодными для дальнейшего проведения поверки.

6.2 Определение массы навески вещества, входящего в состав стандарт-титра, и относительной погрешности массы навески

6.2.1 Массу навески m_i вещества, входящего в состав стандарт-титра, определяют по разнице масс флакона с навеской и пустого флакона. Измерения выполняют не менее чем на 3-х образцах. При взвешивании используют аналитические весы, класс точности 2 по ГОСТ 24104-88Е, погрешность взвешивания — не более 0,0005 г.

6.2.2 Относительную погрешность Δm_i , %, массы навески для каждого из образцов определяют по формуле:

$$\Delta m_i = \frac{m_i - m_n}{m_n} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где m_n — номинальная масса навески химического вещества, входящего в состав стандарт-титра, г (по таблице в Приложении А);

m_i — результат измерения по п. 6.2.1 массы i -го образца, г.

i — номер образца стандарт-титра;

Результат проверки является положительным, если вычисленные по формуле (1) значения Δm_i , % находятся в диапазоне $\pm 0,2$ % (веществ для приготовления насыщенных растворов гидротартрата калия и гидроксида кальция — ± 1 %).

6.3 Определение рН и абсолютной погрешности рН буферных растворов– рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов

6.3.1 Определение рН буферных растворов — рабочих эталонов 2-го разряда, приготовленных из образцов стандарт-титров в соответствии с указаниями инструкции по применению ГИШЕ.410408.501 Дб, выполняется с помощью компаратора рН КрН-01 — рабочего эталона рН 1-го разряда ($\Delta pH = \pm 0,001$) с применением буферных растворов — рабочих эталонов рН 1-го разряда ($\Delta pH = \pm 0,004$). Постоянную температуру буферных растворов поддерживают при помощи термостата с погрешностью $\pm 0,05$ °С. Измерения проводят не менее чем на 3-х образцах стандарт-титров.

Измерения проводят в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации компаратора КрН-01 МГФК.41438.01РЭ.

6.3.2 Значение рН i -го испытываемого буферного раствора — рабочего эталона 2-го разряда вычисляют по формуле:

$$pH(X)_i = pH(S) + \Delta pH_i \quad (2)$$

где:

X – испытываемый буферный раствор;

S – буферный раствор — рабочий эталон 1-го разряда;

i – номер испытываемого буферного раствора;

pH(X)_i – pH i-го испытываемого буферного раствора;

pH(S) – pH буферного раствора — рабочего эталона 1-го разряда;

$$\Delta pH_i = \frac{\Delta E_i * F}{RT \ln 10} - \text{измеренное с помощью компаратора отклонение значения pH i-го}$$

испытываемого буферного раствора от значения pH буферного раствора — рабочего эталона 1-го разряда;

ΔE_i – измеренная с помощью компаратора разность потенциалов в испытываемом буферном растворе и в буферном растворе — рабочем эталоне 1-го разряда;

T – температура раствора, °K;

R – универсальная газовая постоянная;

F – константа Фарадея.

6.3.3 Определение pH буферных растворов — рабочих эталонов pH 3-го разряда, приготовленных из образцов стандарт-титров в соответствии с указаниями инструкции по применению ГИШЕ.410408.501 Дб, выполняется на эталонном pH-метре 2-го разряда с применением буферных растворов — рабочих эталонов pH 2-го разряда ($\Delta pH = \pm 0,01$). Измерения проводятся не менее чем на 3-х образцах стандарт-титров.

Измерения выполняют в следующей последовательности:

- электроды помещают в стакан с исследуемым буферным раствором. Постоянную температуру буферных растворов 25 °C поддерживают при помощи термостата с погрешностью не более $\pm 0,5$ °C;
- градуируют pH-метр в соответствии с инструкцией по эксплуатации при помощи буферных растворов - рабочих эталонов 2-го разряда;
- выполняют измерения pH_i в буферных растворах, приготовленных из отобранных для испытаний образцов стандарт-титров (не менее 3-х).

6.3.4 Абсолютную погрешность ΔpH_i для каждого из образцов вычисляют по формуле

$$\Delta pH_i = (pH_i - pH_{ном}), \quad (3)$$

где pH_i – результат измерения pH буферного раствора i-го образца стандарт-титра;
 $pH_{ном}$ – номинальное значение pH (по таблице в Приложении А).

6.3.5 Результат проверки является положительным, если вычисленные по формуле (3) значения ΔpH_i находятся в диапазоне:

для буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го разряда — $\pm 0,01$;

для буферных растворов – рабочих эталонов pH 3-го разряда — $\pm 0,03$.

7 Обработка результатов измерений

7.1 Исходные данные и промежуточные результаты измерений при поверке фиксируются в рабочем журнале.

7.2 Необходимые расчеты выполняются по формулам, приведенным в тексте описания методик. Вычисления проводятся с учетом правил округления и удержания количества значащих цифр. Расчеты и вычисления выполняются в рабочем журнале.

7.3 Итоговые результаты измерений и расчетов при поверке оформляются протоколом и подписываются исполнителями.

8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки оформляются в соответствии с требованиями ПР 50.2.006-94.

8.2 При положительных результатах поверки партии стандарт-титров присваивают название «Стандарт-титры для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов рН 2-го (3-го) разряда СТ-рН-01» и на нее оформляется свидетельство о поверке установленного образца.

8.3 При отрицательном результате хотя бы одной из выполненных операций поверки партию стандарт-титров признают негодной для применения в качестве рабочих эталонов рН и к применению не допускают.

Директор ЦФХЭИ ФГУП «ВНИИФТРИ»

О.В. Карпов

Генеральный директор ООО «ЦСОВВ»



А.Н. Атанов

Приложение А
(обязательное)

Характеристики стандарт-титров

для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов

Химический состав стандарт-титров	Масса* веществ, входящих в состав стандарт- титра, (г)	Концентрация веществ в рабочем эталоне, (моль/кг)	Значение рН рабочего эталона при 25 °С
1	2	3	4
1. Калий тетраоксалат $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25,220	0,1	1,48
2. Калий тетраоксалат $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,610	0,05	1,65
3. Калий гидротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	9,500	насыщенный при 25 °С	3,56
4. Калий гидрофталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	10,120	0,05	4,01
5. Уксусная кислота CH_3COOH Натрий ацетат CH_3COONa	<u>6,010</u> 8,000	<u>0,10</u> ** 0,10	4,64
6. Уксусная кислота CH_3COOH Натрий ацетат CH_3COONa	<u>0,600</u> 0,820	<u>0,01</u> ** 0,01	4,71
7. Пиперазинфосфат $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_3\text{PO}_4$	1,718	0,02	6,26
8. Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4	<u>3,390</u> 3,530	<u>0,025</u> 0,025	6,86
9. Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4	<u>1,180</u> 4,300	<u>0,008695</u> 0,03043	7,41
10. Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4	<u>1,356</u> 5,660	<u>0,010</u> 0,040	7,43
11. Трис $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ Трис гидрохлорид $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2\text{HCl}$	<u>2,019</u> 7,350	<u>0,01667</u> 0,04667	7,65
12. Натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,810	0,010	9,18
13. Натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19,000	0,05	9,18
14. Натрий карбонат Na_2CO_3 Натрий гидрокарбонат NaHCO_3	<u>2,640</u> 2,090	<u>0,025</u> 0,025	10,00
15. Кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,800	насыщенный при 20 °С	12,43
* - приведены массы навесок для приготовления 1 дм ³ (1 л) буферного раствора ** - приведена молярная концентрация веществ, моль/дм ³			