

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**



СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

М.п. «В» 2022 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

рН-МЕТРЫ АВРОРА


Методика поверки

МП 2450-0019-2022

И.о. руководителя научно-исследовательской
лаборатории госэталонов в области
физико – химических свойств жидкостей

 М. В. Беднова

Инженер 1 кат. научно-исследовательской
лаборатории госэталонов в области
физико – химических свойств жидкостей

 Н.Б. Мкртычян

г. Санкт-Петербург
2022 г.

Содержание

1	Общие положения.....	3
2	Перечень операций поверки рН-метра	3
3	Требования к условиям поверки	4
4	Метрологические и технические требования к средствам поверки	4
5	Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	6
6	Внешний осмотр рН-метра	6
7	Подготовка к поверке и опробование рН-метра	7
8	Подтверждение соответствия программного обеспечения	7
9	Определение метрологических характеристик рН-метра.....	8
10	Подтверждение соответствия рН-метра метрологическим требованиям	8
11	Оформление результатов поверки	9
	ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое) Протокол поверки.....	10

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на рН-метры АВРОРА (далее – рН-метры).

При поверке рН-метров должна быть обеспечена прослеживаемость к следующим государственным первичным эталонам:

ГЭТ 132-2018 Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в соответствии с государственной поверочной схемой для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, утвержденная приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии №2771 от 27.12.2018 г.;

ГЭТ 54-2019 Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в соответствии с ГОСТ 8.120-2014. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН;

ГЭТ 34-2020 Государственный первичный эталон ГПЭ единицы температуры в диапазоне от 0 до 3200 °С в соответствии с ГОСТ 8.558-2009. ГСИ Государственная поверочная схема для средств измерений температуры.

Реализация методики поверки производится следующими методами:

– при поверке измерительного канала рН – прямым измерением поверяемым рН-метром величины, воспроизводимой буферными растворами;

– при поверке измерительного канала УЭП и температуры – непосредственным сличением поверяемого рН-метра с рабочим эталоном единицы УЭП и лабораторным электронным термометром.

При использовании настоящей методики поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на «01» января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Допускается в соответствии с заявлением владельца СИ проведение поверки отдельных измерительных каналов рН-метра, установленных в описании типа СИ.

2 Перечень операций поверки рН-метра

При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень операций поверки

Наименование операции	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
1. Внешний осмотр	Да	Да	п. 6
2. Подготовка к поверке и опробование	Да	Да	п. 7
3. Проверка программного обеспечения	Да	Да	п. 8
4. Определение метрологических характеристик			п. 9
4.1 Определение абсолютной погрешности канала измерений рН	Да	Да	п. 9.1
4.2 Определение относительной погрешности измерений УЭП	Да	Да	п. 9.2

Наименование операции	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
4.3 Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры	Да	Да	п. 9.3
5 Подтверждение соответствия рН-метра метрологическим требованиям	Да	Да	п. 10

При проведении поверки в полном объеме, если по одному из пунктов поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается. При проведении поверки отдельных измерительных каналов рН-метра, на меньшем числе диапазонов измерений, дальнейшая проверка прекращается, если получен отрицательный результат по пп. 1-3 Таблицы 1.

3 Требования к условиям поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С: 20±5;
- относительная влажность воздуха, не более, %: 95;
- атмосферное давление, кПа: от 84 до 107

4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 Основные средства поверки, вспомогательное оборудование, другие технические средства поверки и нормативные документы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень средств поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 3 Требования к условиям поверки	Средства измерений температуры окружающей среды от 0 °С до +60 °С с абсолютной погрешностью не более 0,3 °С;	Термогигрометр ИВА, модификация ИВА-6Н-Д, рег. № 46434-11
	Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 0 % до 90 % с погрешностью не более 2 % и в диапазоне от 90 до 98 % с погрешностью не более 3 %;	
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 300 до 1100 гПа, с абсолютной погрешностью не более 2,5 гПа	
п. 8 Подготовка к поверке и опробование рН-метра	Средства измерений температуры жидких сред от -5 °С до +70 °С с абсолютной погрешностью не более ±0,1 °С	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300, рег. № 61806-15
	Буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда, воспроизводящие шкалу рН в диапазоне от 1 до 14 в интервале температуры от 0 °С до +95 °С по ГОСТ 8.120-2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН»	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов рН 2-го разряда СТ-рН, рег. № 43928-10

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Рабочий эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей и средства измерений, соответствующие эталонам не ниже 2 разряда по Государственной поверочной схеме для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, утвержденной Приказом Росстандарта от 27.12.2018 г. № 2771 в диапазоне измерений от $1 \cdot 10^{-4}$ до 20 См/м, с допускаемой относительной погрешностью $\pm 0,25$ %.	Кондуктометр лабораторный автоматизированный «КЛ-4 Импульс», рег. № 12048-04
	<p>Весы лабораторные неавтоматического действия I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с максимальной нагрузкой не менее 500 г.</p> <p>Вспомогательные средства: Термостат жидкостной, нестабильность поддержания температуры в течение 30 минут $\pm 0,2$ °С в диапазоне температур от 20 °С до +70 °С; Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018; Калий хлористый химически чистый по ГОСТ 4234-77; Посуда мерная лабораторная по ГОСТ 1770-74.</p>	Весы электронные лабораторные неавтоматического действия XPE 504, рег. № 60903-15
10 Определение метрологических характеристик рН-метра	Средства измерений температуры жидких сред от от -5 °С до +70 °С с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,1$ °С	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300, рег. № 61806-15
	Буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда, воспроизводящие шкалу рН в диапазоне от 1 до 13 в интервале температуры от 0 °С до 95 °С по ГОСТ 8.120-2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН»	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов рН 2-го разряда СТ-рН, рег. № 43928-10
	Эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей и средства измерений, соответствующие эталонам не ниже 2 разряда по Государственной поверочной схеме для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей, утвержденной Приказом Росстандарта от 27.12.2018 г. №2771 в диапазоне измерений от $1 \cdot 10^{-4}$ до 20 См/м, с допускаемой относительной погрешностью $\pm 0,25$ %.	Кондуктометр лабораторный автоматизированный «КЛ-4 Импульс», рег. № 12048-04
	Весы лабораторные неавтоматического действия I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с максимальной нагрузкой не менее 500 г.	Весы электронные лабораторные неавтоматического действия XPE 504, рег. № 60903-15
	Вспомогательные средства:	

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Термостат жидкостной, нестабильность поддержания температуры в течение 30 минут $\pm 0,2$ °С в диапазоне температур от 20 °С до 70 °С; Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018; Калий хлористый химически чистый по ГОСТ 4234-77; Посуда мерная лабораторная по ГОСТ 1770-74.	

Допускается применение других средств поверки с метрологическими и техническими характеристиками, обеспечивающими требуемую точность передачи единиц величин поверяемому рН-метру.

Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены в установленном порядке и иметь запись о положительных результатах поверки в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и действующие свидетельства о поверке (при оформлении такового). Стандартные образцы, указанные в таблице 2, должны иметь паспорт установленного образца. Запрещается использовать стандартные образцы с истекшим сроком годности.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

5.1 Перед включением средств измерений, применяемых при поверке должен быть проведен их внешний осмотр с целью определения исправности и электрической безопасности включения их в сеть. Также необходимо проверить, заземлены ли они в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации.

5.2 При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности.

При работе с химическими реактивами – требования ГОСТ 12.1.007-76 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» и ГОСТ 12.4.021-75 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования».

При работе с электроустановками - требования ГОСТ 12.1.019-2017 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» и ГОСТ 12.2.007.0-75 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности».

5.3 Помещение, в котором проводится поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования» и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83 «МГС. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

6 Внешний осмотр рН-метра

При проведении внешнего осмотра рН-метра проверяется соответствие следующим требованиям:

- соответствие комплектности и внешнего вида рН-метра, микропроцессорного блока и измерительных датчиков/электродов приведенным в описании типа рН-метра;
- наличие знака утверждения типа в соответствии с описанием типа рН-метра;
- надежность крепления датчиков/электродов к микропроцессорному блоку;
- контроль соблюдения требований по защите рН-метра от несанкционированного доступа, указанных в описании типа;

– отсутствие дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения проверки и (или) на результат поверки рН-метра;

– устранение выявленных дефектов, до начала поверки рН-метра.

рН-метр считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям. рН-метр, не соответствующий указанным требованиям к поверке, не допускается.

7 Подготовка к поверке и опробование рН-метра

7.1. Выдержать поверяемый рН-метр в помещении в условиях, соответствующим условиям поверки, не менее 8 ч. В случае, если поверяемый рН-метр находился при температуре ниже 0 °С, время выдержки должно быть не менее 24 ч.

7.2. Подготовить средства поверки и поверяемый рН-метр к работе в соответствии с их эксплуатационной документацией (далее – ЭД).

7.3. На поверку предоставляется предварительно настроенный и откалиброванный рН-метр в соответствии с руководством по эксплуатации.


7.4 Приготовить буферные растворы в соответствии ГОСТ 8.135-2004 «ГСИ. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения».


7.5 Приготовить контрольные растворы удельной электрической проводимости в соответствии Р 50.2.021-2002 «ГСИ. «Эталонные растворы удельной электрической проводимости жидкостей. Методика приготовления и первичной поверки».


7.6 При опробовании проверяется функционирование рН-метра в возможных режимах измерений, согласно технической документации фирмы-изготовителя. После переключения режимов работы и возвращения в начальный режим показания рН-метра должны восстанавливаться. рН-метр, указанные режимы измерений которого установить не удалось, к дальнейшей поверке не допускают.

8 Подтверждение соответствия программного обеспечения

При проведении поверки рН-метра выполняют операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Версия ПО не доступна для просмотра пользователю. Операция «Подтверждение соответствия программного обеспечения» состоит в подтверждении соответствия информации, появляющейся на жидкокристаллическом дисплее рН-метра в процессе запуска, указанной в руководстве по эксплуатации рН-метра:

8.1 Включить рН-метр АВРОРА модификации АВ 402 нажатием кнопки  («УДЕРЖАНИЕ») в течение 2 секунд или более. После инициализации модулей на жидкокристаллическом дисплее отобразится следующая информация: текущие показания температуры и измеряемой величины, точки калибровки.

8.2 Включить рН-метр АВРОРА модификации АВ 403 нажатием кнопки  («УДЕРЖАНИЕ») в течение 1 секунды. После инициализации модулей на жидкокристаллическом дисплее отобразится следующая информация: индикатор заряда батарейки, последний использованный режим измерений, текущие показания температуры и измеряемой величины, точки калибровки.

8.3 Включить рН-метр АВРОРА модификации АВ 603 нажатием кнопки  в течение 2 секунд. После инициализации модулей на жидкокристаллическом дисплее отобразится следующая информация: последний использованный режим измерений, текущие показания температуры и измеряемой величины, точки калибровки.



8.4 Включить рН-метр АВРОРА модификации АВ 606 нажатием кнопки в течение 2 секунд. После инициализации модулей на жидкокристаллическом дисплее отобразится следующая информация: последний использованный режим измерений, измеряемая величина, значение температуры и точки калибровки (только в режиме измерения рН).

Результаты подтверждения соответствия ПО считаются положительными, если информация, отображаемая на жидкокристаллическом дисплее рН-метра в процессе запуска, соответствует информации указанной в руководстве по эксплуатации рН-метра.

9 Определение метрологических характеристик рН-метра

9.1 Определение абсолютной погрешности измерений рН

Определение абсолютной погрешности измерений рН проводить путем сравнения значений рН буферных растворов, приготовленных в соответствии ГОСТ 8.135-2004 и измеренных рН-метром, с их действительными значениями рН 1,63, 7,01 и 10,42. Измерения проводятся в термостате с уставленной температурой +25 °С, при выдержке буферного объема раствора в течение 30 минут. В каждой точке проводят не менее трех измерений.

9.2 Определение относительной погрешности измерительного канала УЭП

Определение относительной погрешности измерений УЭП проводить путем сравнения значений УЭП контрольных растворов хлористого калия, измеренных рН-метром, со значениями, полученными на кондуктометре лабораторном автоматизированном. Измерения проводятся в термостате с уставленной температурой +25 °С, при выдержке рабочего объема раствора в течение 30 минут. Контрольные растворы готовят в соответствии с Р 50.2.021-2002. При поверке должны быть использованы контрольные растворы, с номинальными значениями УЭП:

(10±5) мкСм/см, (1050±50) мкСм/см, (1950±50) мкСм/см, - для диапазона измерений УЭП от 1 до 1999 мкСм/см модификации АВ 403,

(3±1) мСм/см, (11±1) мСм/см, (19±1) мСм/см для диапазона измерений УЭП от 2,00 до 20 мСм/см модификации АВ 403,

(6±2) мкСм/см, (100±2) мкСм/см, (195±3) мкСм/см для диапазона измерений УЭП от 1,00 до 200 мкСм/см модификации АВ 606,

(60±5) мкСм/см, (10±1) См/м, (19±1) См/м для диапазона измерений УЭП от 50 до 2·10⁵ мкСм/см модификации АВ606

В каждой точке проводить не менее трех измерений.

9.3 Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры.

Определение абсолютной погрешности измерений температуры проводить путем сравнения результатов измерений температуры, полученных на рН-метре со результатом измерений температуры лабораторным электронным термометром ЛТ-300 (далее – эталонным термометром).

Поместить колбу с дистиллированной водой в термостат, выдержать в рабочем объеме при установившейся температуре не менее 30 минут. Поместить эталонный термометр и рН-метр в колбу с термостатированной средой (по возможности ближе друг к другу). Установить последовательно температуру: 0 °С, +30 °С, +55 °С В каждой точке проводить по три измерения с интервалом в 1 минуту.

10 Подтверждение соответствия рН-метра метрологическим требованиям

10.1 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала рН

Абсолютную погрешность измерений рассчитать для каждого измеренного значения рН в каждой точке по формуле:

$$\Delta_{\text{рН}} = \text{рН}_{\text{изм}} - \text{рН}_{\text{эт}}, \quad (1)$$

где $pH_{изм}$ – значение pH буферного раствора, измеренное pH-метром;
 $pH_{эт}$ – аттестованное значение pH буферного раствора, приготовленного из соответствующего стандарт-титра.

10.2 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала УЭП

Относительную погрешности измерений УЭП рассчитать для каждого измеренного значения УЭП в каждой точке по формуле:

$$\delta_{УЭП} = \frac{\chi_{изм} - \chi_0}{\chi_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $\chi_{изм}$ – значение УЭП, измеренное pH-метром, мкСм/см (или мСм/см);
 χ_0 – значение УЭП, измеренное на кондуктометре, мкСм/см (или мСм/см).

10.3 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала температуры.

Абсолютную погрешность измерений температуры рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta t = t_{изм} - t_{эт} \quad (3)$$

где $t_{изм}$ – результат измерений температуры pH-метром, °С;
 $t_{эт}$ – результат измерений температуры эталонным термометром, °С.

10.3 Подтверждение соответствия pH-метра метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа.

Соответствие поверяемого pH-метра метрологическим требованиям, установленным в описании типа устанавливается при выполнении всех (при поверке в полном объеме) или одного и более (при поверке в полном объеме) условий:

- значение абсолютной погрешности измерений pH pH-метров модификации АВ 402 и АВ 403 не превышает $\pm 0,06$;
- значение абсолютной погрешности измерений pH pH-метров модификации АВ 603 и АВ 606 не превышает $\pm 0,04$;
- значение относительной погрешности измерений УЭП pH-метров модификации АВ 403 и АВ 606 во всех диапазонах измерений не превышает $\pm 4 \%$;
- значение абсолютной погрешности измерений температуры pH-метров всех модификаций не превышает $\pm 0,04$ °С.

11 Оформление результатов поверки

11.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений по форме Приложения Б, в котором указывается о соответствии/несоответствии pH-метра предъявляемым требованиям.

11.2. Результаты поверки оформляют путем внесения соответствующей записи в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и, при наличии соответствующего запроса заказчика, в виде свидетельства о поверке установленной формы (при положительном результате поверке) или извещения о непригодности установленной формы (при отрицательном результате поверки).

11.3. Знак поверки рекомендуется наносить на свидетельство о поверке (при его оформлении).

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

№ _____ от XX.XX.20XX г.

Наименование прибора, тип	
Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ОЕИ)	
Заводской номер (если имеется информация)	
Изготовитель (если имеется информация)	
Год выпуска (если имеется информация)	
Заказчик (наименование и адрес)	
Серия и номер знака предыдущей поверки (если такие имеются)	

Вид поверки _____

Методика поверки _____

Средства поверки:

Наименование и регистрационный номер эталона, тип СИ, заводской номер, номер паспорта на СО	Метрологические характеристики

Условия поверки:

Параметры	Требования НД	Измеренные значения
Температура окружающей среды, °С		
Относительная влажность воздуха, %		
Атмосферное давление, кПа		
Температура анализируемой среды		

Результаты поверки:

1. Внешний осмотр _____
2. Опробование _____
3. Результаты идентификации ПО _____
4. Определение метрологических характеристик (в соответствии с требованиями НД на методы и средства поверки)

Наименование параметра	Диапазон измерений	Полученная погрешность измерений

5. Дополнительная информация (состояние объекта поверки, сведения о ремонте, юстировке) _____

На основании результатов поверки внесена запись в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений № _____

выдано:

Свидетельство о поверке № _____ от _____

Извещение о непригодности № _____ от _____

Поверитель _____ от _____
ФИО
Подпись
Дата