

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)**

СОГЛАСОВАНО

**Заместитель директора
ФГБУ «ВНИИМС»**



Ф.В. Булыгин

« 19 » сентября 2023 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

рН-метры-милливольтметры рН-400

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 205-12-2023

г. Москва
2023 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика поверки распространяется на рН-метры-милливольтметры рН-400, изготавливаемые ООО «НПО Аквилон», г. Подольск, Московская обл., и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверки.

рН-метры-милливольтметры рН-400 (далее – рН-метры) выпускаются в двух модификациях: рН-метры-милливольтметры рН-410 и рН-метры-милливольтметры рН-420, предназначены для измерений активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП), ЭДС электродных систем и температуры водных растворов.

При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается передача единицы показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 9 февраля 2022 г. № 324, подтверждающая прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ54-2019.

При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается передача единицы температуры в диапазоне от 0 до 3200 °С в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 23 декабря 2022 г. № 3253, подтверждающая прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ34-2020.

При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается передача единицы окислительно-восстановительного потенциала и ЭДС в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 30 декабря 2019 г. № 3457, подтверждающая прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ13-2023.

При определении метрологических характеристик поверяемого средства измерений используется метод непосредственного сравнения результата измерений поверяемого средства измерений со значением показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, температуры, окислительно-восстановительного потенциала и ЭДС, определенных эталонами.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

2.1 Для поверки рН-метров должны выполняться операции, указанные в таблице 2.1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	Да	Да	7
Подготовка к поверке и опробование средства измерений: - контроль условий поверки - опробование	Да	Да	8.1
	Да	Да	8.3
Определение метрологических характеристик средства измерений *)	Да	Да	9

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Да	Да	10
Оформление результатов поверки	Да	Да	11

* Объем операций при определении метрологических характеристик обуславливается комплектностью рН-метра.

Допускается проведение периодической поверки для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку, с обязательным указанием в Федеральном фонде информации об объеме проведенной поверки.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха: от плюс 15 °С до плюс 35 °С;
- относительная влажность окружающего воздуха: от 30 % до 80 %;
- отсутствие вибрации, тряски и других механических воздействий, влияющих на работу приборов.

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению поверки допускаются поверители средств измерений в соответствии с областью аккредитации организации, аккредитованной в национальной системе аккредитации на проведение поверки средств измерений согласно законодательству Российской Федерации об аккредитации, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомленные с эксплуатационными документами.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства измерений и вспомогательное оборудование, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Основные средства поверки

Операция поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки	Средства измерений температуры окружающей среды от 15 °С до 35 °С с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5$ °С; Средства измерений относительной влажности окружающего воздуха от 30 % до 80 % с абсолютной погрешностью не более ± 3 %	Приборы комбинированные Testo 608-N1, Testo 608-N2, Testo 610, Testo 622, Testo 623, (пер. № 53505-13)

Операция поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п.9.1 Определение основной абсолютной погрешности измерений рН	Буферные растворы – рабочие эталоны рН, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 2-го разряда в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.02.2022 № 324	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го разряда СТ-рН-2-2 (воспроизводимое значение рН при температуре 25 °С 1,65), СТ-рН-2-4 (воспроизводимое значение рН при температуре 25 °С 4,01), СТ-рН-2-5 (воспроизводимое значение рН при температуре 25 °С 6,86), СТ-рН-2-8 (воспроизводимое значение рН при температуре 25 °С 9,18) (рег. № 45142-10)
	Средства измерений температуры жидкости от 15 °С до 35 °С с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5$ °С	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 (рег. № 303-91)
п. 9.2 Определение абсолютной погрешности измерений температуры	Термометры сопротивления (платиновые), электронные (цифровые) термометры эталонные, соответствующие требованиям к эталонам 3 разряда (и выше) в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 23 декабря 2022 г. № 3253	Термометр сопротивления эталонный ЭТС-100 (рег. № 19916-10) Термометр лабораторный электронный ЛТА мод. ЛТА-Э (рег. № 69551-17)
	Измерители электрического сопротивления, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 3 разряда в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 30 декабря 2019 г. № 3456	Измеритель температуры многоканальный прецизионный МИТ 8.15(М) (рег. № 19736-11)
	Термостаты и/или криостаты температуры с нестабильностью поддержания заданного значения температуры в полезном объеме не более 1/5 от предельно допустимой погрешности поверяемого СИ	Термостаты жидкостные ТЕРМОТЕСТ, (рег. № 39300-08) Термостаты переливные прецизионные серии ТПП, (рег. № 33744-07)

Операция поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п.9.3 Определение абсолютной погрешности измерений ЭДС	Средство измерений и воспроизведений напряжения постоянного тока в диапазоне от -2000 до + 2000 мВ, с абсолютной погрешностью не более ± 1 мВ	Калибратор с усилителем 5725А многофункциональный 5720А, свидетельство о поверке, диапазон измерений 2,2 В, разрешающая способность 100 нВ, (рег. № 30447-05)
п.9.4 Определение основной абсолютной погрешности измерений ОВП	Буферные растворы, воспроизводящие значения окислительно-восстановительного потенциала, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения ОВП ± 3 мВ	Стандарт-титры СТ-ОВП-01 СТ-ОВП-01-1 (номинальное значение ОВП при температуре 25 °С 298,0 мВ), СТ-ОВП-01-2 (номинальное значение ОВП при температуре 25 °С 605,0 мВ) (рег. № 61364-15)
	Средства измерений температуры жидкости от 15 °С до 35 °С с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5$ °С	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 (рег. № 303-91)
Вспомогательные средства		
Термостат жидкостный, обеспечивающий поддержание температуры в диапазоне от +15 °С до +35 °С, погрешность поддержания температуры не ниже, чем $\pm 1,0$ °С	Термостат жидкостный КРИО-ВТ-12 серии МАСТЕР	
Весы неавтоматического действия, класс точности I «специальный» по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с пределом взвешивания не менее 200 г	Весы электронные неавтоматического действия Pioneer, PR224 (рег. № 73104-18)	
Колбы мерные вместимостью 25,0 см ³ , 50,0 см ³ по ГОСТ 1770-74		
Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018		
<p>Примечания:</p> <p>1. Все средства измерений, применяемые при поверке (в т.ч. и в качестве эталонов), должны иметь соответствующую запись в сведениях о результатах поверки средства измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Эталоны, применяемые при поверке, должны иметь соответствующую запись об аттестации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Испытательное оборудование должно быть аттестовано.</p> <p>2. Допускается применение аналогичных средств поверки, разрешенных к применению в Российской Федерации (внесенных в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений), и обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.</p>		

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

6.1.1 Правила безопасности, при работе с рН-метрами и средствами поверки в соответствии с соответствующими разделами РЭ или инструкциями по применению.

6.1.2 Правила безопасности, действующие на месте поверки (на территории промышленного объекта (при поверке на месте эксплуатации) или в лаборатории).

6.1.3 Помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-

вытяжной вентиляцией.

6.1.4 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88.

6.1.5 Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок должны соответствовать ГОСТ 12.1.019-2017; правила пожарной безопасности - ГОСТ 12.1.004-91

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- соответствие внешнего вида и комплектности рН-метров технической и эксплуатационной документации;

- отсутствие механических повреждений и видимых дефектов, способных повлиять на результаты поверки рН-метра;

- наличие и четкость маркировки, включая однозначную идентификацию наименования рН-метра и серийного номера.

7.2 Результат внешнего осмотра считают положительным, если рН-метры соответствуют требованиям, перечисленным в п.7.1.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Контроль условий поверки

8.1.1 В помещении, где будет проходить поверка средств измерений, необходимо провести контроль условий окружающей среды – определить температуру и влажность окружающей среды.

8.1.2 Результаты контроля окружающей среды отражают в рабочих записях и, при оформлении протокола поверки, в протоколе поверки.

8.2 Подготовка к поверке средства измерений.

8.2.1 рН-метр подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.2.2 Проверяют наличие действующих сведений о результатах поверки средств измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений РФ, устанавливают и подготавливают к работе средства поверки в соответствии с их технической документацией.

8.2.3 Проверяют наличие действующих сведений о результатах поверки стандарт-титров, буферных растворов в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений РФ и сроки годности стандартных образцов и реактивов. Готовят буферные растворы - рабочие эталоны рН и буферные растворы, воспроизводящие значения ОВП, по их методикам приготовления.

8.2.4 Устанавливают температуру термостата плюс 25 °С, выдерживают его до достижения установленной температуры, контролируя температуру воды с помощью термометра.

8.2.5 Перед измерениями буферные растворы термостатируют до достижения температуры плюс 25 °С.

8.3 Опробование

8.3.1 Подключают электроды и датчики, представленные на поверку и входящие в состав рН-метра, к преобразователю.

8.3.2 Включают рН-метр в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.3.3 Результат опробования считается положительным, если подключенные датчики распознаются преобразователем и отсутствуют сообщения об ошибках и отказах.

9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Определение основной абсолютной погрешности измерений рН

9.1.1 Определение основной абсолютной погрешности измерений рН проводят при подключенном к преобразователю рН-электроду утвержденного типа. С помощью двух буферных растворов, воспроизводящих значения рН = 4,01 и рН = 9,18 при температуре растворов 25 °С, проводят настройку рН-метра в соответствии с указаниями руководства по

эксплуатации.

9.1.2 Определение абсолютной погрешности измерений рН осуществляется не менее чем по трем буферным растворам со значениями в начале, середине и конце диапазона измерений при температуре 25 °С (например, 1,65, 6,86 и 9,18 рН). Измерения повторяют не менее трех раз ($n \geq 3$) на каждом буферном растворе.

9.1.3 После установления показаний на рН-метре записывают каждое полученное значение рН ($pH_{изм}$).

9.2 Определение абсолютной погрешности измерений температуры

9.2.1 Определение абсолютной погрешности измерений температуры проводят при подключенном к преобразователю датчике температуры.

9.2.2 Определение абсолютной погрешности измерений температуры выполняют методом сравнения с показаниями эталонного термометра в жидкостных термостатах (криостатах).

9.2.3 Погрешность рН-метров определяют в нескольких равномерно расположенных температурных точках рабочего диапазона измерений, включая начальное и конечное значения, но не менее, чем в четырех температурных точках (например, -10 °С, 0 °С, +50 °С, +100 °С).

9.2.4 В соответствии с эксплуатационной документацией устанавливают в термостате (в криостате) первую температурную точку.

9.2.5 Далее погружаемые части эталонного термометра и поверяемого рН-метра помещают в рабочую зону жидкостного термостата (криостата) и выдерживают до установления теплового равновесия между эталонным термометром, поверяемым рН-метром и термостатирующей средой (не менее 10-ти минут).

9.2.6 Записывают результаты измерений температуры эталонным термометром ($t_{э}$) и поверяемым рН-метром ($t_{изм}$).

9.2.7 Операции по п.п. 9.2.3-9.2.6 повторяют не менее трех раз ($n \geq 3$) в каждой выбранной температурной точке диапазона измерений.

9.3 Определение абсолютной погрешности измерений ЭДС

9.3.1 Определение абсолютной погрешности измерений ЭДС проводят при отключенных от преобразователя электроде и датчике температуры.

9.3.2 Определение погрешности измерений ЭДС выполняют сравнением показаний вторичного преобразователя рН-метра с показаниями калибратора напряжений.

9.3.3 Ко вторичному преобразователю подключают калибратор напряжений и последовательно устанавливают на калибраторе значения ЭДС, равномерно распределенные в диапазоне измерений ЭДС, включая начальное и конечное значение, не менее, чем в четырех точках диапазона измерений (например, -2000 мВ, -1000 мВ, 0 мВ, 1000 мВ, 2000 мВ.)

9.3.4 После установления показаний на вторичном преобразователе рН-метра записывают показания ЭДС ($U_{изм}$) в каждом установленном значении.

9.4 Определение основной абсолютной погрешности измерений ОВП.

9.4.1 Определение основной абсолютной погрешности измерений ОВП проводят при подключенном к преобразователю рН-электроду утвержденного типа. Определение абсолютной погрешности измерений ОВП осуществляется не менее чем по двум буферным растворам, воспроизводящим значения окислительно-восстановительного потенциала, при температуре 25 °С. Измерения повторяют не менее трех раз ($n \geq 3$) на каждом буферном растворе.

9.4.2 После установления показаний на рН-метре записывают каждое полученное значение ОВП, мВ ($X_{изм}$).

10 ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Обработка результатов измерений, полученных при определении абсолютной погрешности измерений рН ($\Delta_{\text{рН}}$).

10.1.1 Значения абсолютной погрешности измерений рН ($\Delta_{\text{рН}}$) рассчитывают по формуле

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

где $\text{рН}_{\text{изм}}$ – измеренные рН-метром значения рН,

рН – действительное значение рН буферного раствора в соответствии с паспортом.

10.1.2 Критерием подтверждения соответствия рН-метров метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа, является результат полученного значения абсолютной погрешности измерений рН. Результаты определения абсолютной погрешности измерений рН считаются положительными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений рН не превышают пределов допускаемой абсолютной погрешности измерений рН, приведенных в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений. Результаты определения абсолютной погрешности измерений рН считаются отрицательными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений рН превышают пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рН, приведенные в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений.

10.2 Обработка результатов измерений, полученных при определении абсолютной погрешности измерений температуры.

10.2.1 Вычисляют средние арифметические значения показаний поверяемого рН-метра ($t_{\text{изм}}$) и эталонного термометра ($t_{\text{э}}$) для каждого i -го установленного значения температуры.

10.2.2 Погрешность рН-метра (Δt) в каждой контрольной точке вычисляют по формуле:

$$\Delta t = t_{\text{изм}} - t_{\text{э}} \quad (2)$$

где: $t_{\text{изм}}$ – среднее арифметическое i -го установленного значения показаний рН-метра, °С;

$t_{\text{э}}$ – среднее арифметическое i -го установленного значения показаний эталонного термометра, °С.

10.2.3 Критерием подтверждения соответствия рН-метров метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа, является результат полученного значения абсолютной погрешности измерений температуры. Результаты определения абсолютной погрешности измерений температуры считаются положительными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений температуры не превышают пределов допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры, приведенных в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений. Результаты определения абсолютной погрешности измерений температуры считаются отрицательными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений температуры превышают пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры, приведенные в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений.

10.3 Обработка результатов измерений, полученных при определении абсолютной погрешности измерений ЭДС.

10.3.1 Значение абсолютной погрешности измерений ($\Delta_{\text{ЭДС}}$) рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{ЭДС}} = U_{\text{изм}} - U \quad (3)$$

где $U_{\text{изм}}$ - измеренные значения ЭДС, мВ,

U – действительное значение ЭДС, мВ, установленное на калибраторе.

10.3.2 Критерием подтверждения соответствия рН-метров метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа, является результат полученного значения абсолютной погрешности измерений ЭДС. Результаты определения абсолютной погрешности измерений ЭДС считаются положительными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений ЭДС не превышают пределов допускаемой абсолютной погрешности измерений ЭДС, приведенных в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений. Результаты определения абсолютной погрешности измерений температуры считаются отрицательными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений температуры превышают пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры, приведенные в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений.

10.4. Обработка результатов измерений, полученных при определении абсолютной погрешности измерений ОВП.

10.4.1 Значение абсолютной погрешности измерений ОВП ($\Delta_{\text{ОВП}}$) рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{ОВП}} = X_{\text{изм}} - X_{\text{ОВП}} \quad (4)$$

где $X_{\text{изм}}$ – измеренные рН-метром значения ОВП, мВ,

$X_{\text{ОВП}}$ – действительное значение ОВП буферного раствора в соответствии с паспортом.

10.4.2 Критерием подтверждения соответствия рН-метров метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа, является результат полученного значения абсолютной погрешности измерений ОВП. Результаты определения абсолютной погрешности измерений ОВП считаются положительными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений ОВП не превышают пределов допускаемой абсолютной погрешности измерений ОВП, приведенных в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений. Результаты определения абсолютной погрешности измерений ОВП считаются отрицательными, если полученные значения абсолютной погрешности измерений ОВП превышают пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений ОВП, приведенные в описании типа в Федеральном информационном Фонде по обеспечению единства измерений.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Сведения о результатах поверки рН-метров в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений РФ передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.2 При подтверждении соответствия рН-метров метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа, результат поверки считается положительным. В соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку, оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

11.3 При отрицательных результатах поверки рН-метры признаются непригодными для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. В соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности установленной формы с указанием причин непригодности.

Начальник отдела 205
ФГБУ «ВНИИМС»

С.В. Вихрова

Начальник отдела 207
ФГБУ «ВНИИМС»

А.А. Игнатов