Республика Молдова

МИНИСТЕРСТВО ЭКОНОМИКИ

ПРИКАЗ Nr. 34
от 21.03.2017

об утверждении Нормы законодательной метрологии NML 5-13:2017 „pH-метры и pX-метры. Технические и метрологические требования. Методика поверки”

Опубликован : 16.06.2017 в Monitorul Oficial Nr. 190-200 статья № : 1083

На основании п. (3) ст. 5, п. (3) ст. 6 и п. (3) ст. 13 Закона о метрологии № 19 от 4 марта 2016 г. (Официальный монитор Республики Молдова, 2016, № 100-105, ст. 190) для обеспечения единства, законности и точности измерений в областях общественного интереса на территории Республики Молдова ПРИКАЗЫВАЮ:

1. Утвердить Норму законодательной метрологии NML 5-13:2017 „pH-метры и pX-метры. Технические и метрологические требования. Методика поверки” согласно приложению.
2. Признать утратившим силу нормативные документы:
1) МИ 1619-87 ”Методические указания. ГСИ. Преобразователи pH-метров и ионометров, комплекты pH-метров. Методика поверки”;
2) NTM 8-10-80 ”Поверка pH-метров”;
3) NTM 8-32-90 ”Поверка pH- метров и электродов pH”;
4) МИ 16-74 ”Методика установления шкалы pH для этатольно-водных сред.”;
5) МИ 29-75 ”Методика аттестации образцовых буферных растворов для области от 6 до 8 ед. pH.”
3. Опубликовать настоящий приказ в Официальном мониторе Республики Молдова и на веб-сайте Министерства экономики.
4. Национальному институту метрологии разместить настоящий приказ на веб-сайте и опубликовать в специа-лизированном журнале “Metrologie”.

ЗАМ. ПРЕМЬЕР-МИНИСТРА,
МИНИСТР ЭКОНОМИКИ **Октавиан КАЛМЫК**

№ 34. Кишинэу, 21 марта 2017 г.

Приложение

НОРМА ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЙ МЕТРОЛОГИИ
NML 5-13:2017 „pH-метры и pX-метры.
Технические и метрологические требования.
Методика поверки”

I. ЦЕЛЬ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1. Данная норма законодательной метрологии устанавливает технические и метрологические требования для средств измерения, предназначенных для измерения концентрации ионов водорода (pH-метры) и концентрации других ионов (pX-метры). Данный документ используется при метрологических испытаниях в целях утверждения типа, первичных и периодических метрологических поверках и после ремонта этих средств измерения (СИ).

II. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Закон о метрологии № 19 от 4 марта 2016 (Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 2016, № 100-105, ст. 190).

RGML 12:2013 Национальная система метрологии. Поверка узаконенных средств измерений. Организация и порядок проведения.

SM SR EN 61010-1:2013 Требования безопасности к электрическому оборудованию для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования

SM GOST 6651:2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Термопреобразователи сопротивления из платины, меди и никеля. Общие технические требования и методы испытаний

SM SR Ghid ISO/CEI 99:2012 Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM)

III. ТЕРМИНОЛОГИЯ И АББРЕАВИАТУРЫ

2. Для правильного понимания настоящей Нормы законодательной метрологии применяются термины и аббревиатуры в соответствии с Законом о метрологии № 19 от 4.03.2016 и SM SR Ghid ISO/CEI 99 со следующими дополнениями:

pH – единица измерения, которая описывает уровень кислотности или щелочности раствора. Вычисляется как десятичный логарифм с противоположным знаком активности ионов водорода (aH +) в растворе, значение pH варьирует в диапазоне от 0 до 14.

pH-метр – средство измерения, предназначенное для определения pH-показателя в водных растворах и электродвижущей силы (ЭДС – электродная система), которая создается между двумя электродами pH, электрод измерения и образцовый электрод, соединенные с pH-метром и погруженные в раствор для анализа.

pX-метр (иономер) – средство измерения, предназначенное для определения pX в водных растворах и электродвижущей силы (ЭДС), которая создается между отборным электродом иона и образцовым электродом, соединенными с иономером и погруженные в раствор для
анализа; pX водного раствора представляет десятичный логарифм с измененным знаком активности ионов X (катионы или анионы) в растворе.

ТД – Техническая документация.

СОМ – Сертифицированный образцовый материал.

СИ – Средство измерения.

СЭ – Сертификат эталонирования.

IV. ТЕХНИЧЕСКИЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

3. pH-метры и pX-метры, подлежащие метрологической поверке, должны соответствовать следующим
показателям:

1) Метрологическим характеристикам, представленными в таблице 1:

2) Техническим характеристикам:

Питание pH-метров и pX-метров осуществляется от сети переменного тока с частотой 50,0 ± 0,5 Hz и напряжением в 220,0 ± 4,4 V.

Другие технические и метрологические характеристики описаны в ТД на каждый тип средства измерения отдельно.

V. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

4. Объем и последовательность проведения операций при первичных, периодических метрологических поверках и
после ремонта должны соответствовать таблице 2.

Примечание. Если в ТД не обозначены пределы абсолютной погрешности для одной из операций, указанных
в таблице 2, то данная операция может быть исключена.

5. Операции метрологических поверок проводятся уполномоченными лабораториями в соответствии с Законом о метрологии № 19 от 4.03.2016 в данной области, в рамках Национального метрологического консилиума и аккредитованными.

6. В случае неудовлетворительных результатов во
время выполнения одной из операций процесс поверки приостанавливается и результат считается отрицательным.

7. Период метрологической поверки – в соответствии с «Официальным перечнем средств измерений и измерений, подлежащих законодательному метрологическому контролю», утвержденным постановлением Правительства № 1042 от 13.09.2016.

VI. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

8. При проведении поверки должны применяться эталонированные средства измерения и оборудование, указанные в таблице 3.

9. Допускается применение других эталонированных рабочих эталонов или СОМ, характеристики которых являются аналогичными или же более точными, чем те, что изложены в таблице 3.

VII. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

10. К проведению измерений при поверке и обработке результатов измерений допускаются лица, имеющие квалификацию поверителя в данной области, согласно действующим нормативным документам.

VIII. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

11. При поверке необходимо соблюдать требования безопасности в лаборатории в соответствии с SM SR EN 61010-1, с ТД для pH-метров/pX-метров и используемыми средствами измерения.

IX. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

12. При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

1) температура окружающего воздуха: 20 ± 5 ºC;

2) относительная влажность: 30 ÷ 80%;

3) атмосферное давление: 840 ÷ 1060 hPa;

4) отсутствие вибраций, ударов, механических колебаний, которые могли бы повлиять на качественное функционирование pH-метров/pX-метров.

X. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

13. Перед проведением поверки основное оборудование, вспомогательное, а также средство измерения, подлежащее поверке, готовят для проведения необходимых операций в соответствии с инструкциями по эксплуатации и рекомендациями производителя.

14. pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке, подключается к сети электрического питания и удерживается в состоянии паузы на протяжении 15 ÷ 30 мин., для входа в режим функционирования.

XI. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

15. Внешний осмотр

1) При проведении внешнего осмотра должно быть установлено соответствие pH-

метра/pX-метра следующим требованиям:

a) СИ должно конструктивно соответствовать ТД производителя. Четкость и точность маркировки в соответствии с ТД (индикатив устройства, номер серии, типа и производитель, номера серии/идентификации электродов);

b) СИ не должно имеет механических повреждений, пятнен коррозии, видимой деформации;

c) поверхность электродов не должна иметь трещин или других повреждений;

d) соединительный кабель электродов pH-метра/pX-метра не должен быть поврежден механически и не иметь разрывов соединений в цепи.

2) результаты поверки внешнего осмотра считаются удовлетворительными, если pH-метр/pX-метр соответствует вышеописанным требованиям.

16. Опробование функциональности СИ

Подготовка СИ к работе и поверка его функционирования в различных режимах производится в соответствии с ТД. СИ, чьи результаты опробования не соответствуют требованиям ТД, считаются дефектными и не подлежат дальнейшей поверке.

17. Определение диапазона и абсолютной погрешности измерения pH-метра/pX-метра

1) Измерение проводится с ручной или автоматической термокомпенсацией путем определения температуры СОМ посредством термоэлектрического термометра из состава pH-метра/pX-метра, подлежащего поверке.

2) С pH-метром/pX-метром, подлежащим поверке, проводится минимум 3 измерения каждого значения СОМ. Для того чтобы охватить весь диапазон измерений pH-метра, используется минимум 3 СОМ из каждой кислотной среды, нейтральной и основной (пр.: 4,01; 7,01 и 10,00 pH при температуре 20 °C). Для того чтобы охватить весь спектр измерения pX-метра, также используется 3 СОМ с минимальными, средними и максимальными значениями диапазона измерения СИ.

3) Пример схемы измерения pH с помощью pH-метра представлен в приложении А.

4) Абсолютная погрешность измерения pH ΔpH вычисляется в соответствии с формулой 1.

$$\Delta pH = pH_{măă} - pH_{ET} \quad (1)$$

Абсолютная погрешность измерения pX ΔpX вычисляется в соответствии с формулой 2.

$$\Delta pX = pX_{măă} - pX_{ET} \quad (2)$$

где:

$pH_{măs}/pX_{măs}$ – среднее значение измерений С-ом И-я, подлежащим поверке;

pH_{ET}/pX_{ET} – условное значение СОМ, обозначенное в СЭ, при требуемой температуре.

Результаты поверки считаются удовлетворительными, если каждое значение измерения $\Delta pH/\Delta pX$ находится в пределах абсолютной погрешности измерения, указанной в таблице 1. Если вычисленная погрешность не соответствует требованиям, СИ считается непригодным.

Примечание. В случае, когда СИ имеет несколько входных контактных соединений, поверке подлежат все соединения.

18. Определение дополнительной абсолютной погрешности измерения pH/pX под воздействием измененной температуры внешнего воздуха измерения (погрешность термокомпенсации).

1) Для определения погрешности термокомпенсации используются СОМ, указанные в п. 3.

2) С СИ, подлежащим поверке, выполняются минимум 3 измерения для значения pH/pX

СОМ при температуре, соответствующей верхнему пределу интервала измерения температуры или максимально допустимой температуре при эксплуатации используемых электродов
(пример: 50°C).

3) Абсолютная погрешность измерения ΔpHt/ΔpXt вычисляется в соответствии с формулой:

$$\Delta pH_t = pH_{tmăm} - pH_{tET} \quad (3)$$

или

$$\Delta pX_t = pX_{tmăm} - pX_{tET} \quad (4)$$

где:
$pH_{t\ măs}$ /$pX_{t\ măs}$ – измеренное значение pH/pX СОМ при реальной температуре внешней среды измерения;
$pH_{t\ ET}$ /$pX_{t\ ET}$ – значение СОМ, указанное в СЭ при температуре в точке поверки.

4) Результаты поверки считаются положительными, если значение Δt находится в пределах абсолютной погрешности, указанной в таблице 1 или в ТД. В противном случае СИ считается дефектным и поверка pH-метра/pX-метра приостановлена.

19. Определение абсолютной погрешности измерения pH/pX под воздействием изменений сопротивления рабочего электрода/селективного иона и образцового электрода, или же изменения одного комбинированного электрода.

1) Для определения пределов абсолютной погрешности измерения pH/pX под воздействием изменений сопротивления электрода/ов проводятся следующие этапы:

- подключается pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке со следующими СИ: источник регулируемого напряжения, коробка сопротивления и имитатор системы электродов, указанных в таблице 3, в соответствии с приложением Б;
- устанавливается pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке в режиме измерения pH/pX;
- устанавливается к имитатору системы электродов сопротивление, равное нулю Ω (Ohm). От источника подается напряжение к входу pH-метра/pX-метра равное минимальному значению интервалов измерения в соответствии с ТД. После того результаты измерения pH0măs/pX0măs регистрируются;
- устанавливается к имитатору системы электродов сопротивление R_m, указанное в паспорте электрода/ов. Так же, как и в вышеуказанном этапе, подается от источника ко входу pH-метра/pX-метра, которая соответствует минимальным значениям интервалу измерения. После того результаты измерения $pH_{1măs}$ /$pX_{1măs}$ регистрируются.

2) Абсолютная погрешность значения pH/pX, под воздействием изменений сопротивления электрода/ов, определяется в соответствии с формулой 5 и 6:

$$\Delta pH_{el} = pH_{0măă} - pH_{1măă} \quad (5)$$

или:

$$\Delta pX_{el} = pX_{0măă} - pX_{1măă} \quad (6)$$

3) После того, повторяются все вышеуказанные шаги лишь с напряжением входа, соответствующим максимальному значению интервала измерения pH-метра.
Для каждого значения интервала измерения, минимального и максимального, выполняется минимум по 3 измерения.

4) Результаты поверки считаются положительными, если значение ΔpHel/ΔpXel,

вычисленное для каждого измерения, находится в пределах абсолютной погрешности, указанной в таблице 1 или в ТД. В противном случае СИ считается дефектным.

5) В случае если pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке
имеет в комплекте два электрода – один рабочий/селективный ион и другой образцовый, тогда данная абсолютная погрешность определяется для каждого электрода отдельно.

20. Определение интервала измерения и абсолютной погрешности измерения ЭДС

1) Для определения абсолютной погрешности измерения ЭДС выполняются следующие шаги:

- подключается с pH-метром/pX-метром, подлежащим поверке СИ, указанным в таблице Б;
- pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке, устанавливается в режим измерения силы ЭДС;
- подключается к источнику напряжения значение ЭДС, которое соответствует минимальным точкам интервала измерения, указанным в ТД;
- когда показатели pH-метра/pX-метра становятся стабильными, регистрируются значения потенциала $U_{(măs)i}$, в mV, для каждой точки;
- измерения повторяются минимум 3 раза в средней и максимальной точке интервала измерения pH-метра/pX-метра.

2) Абсолютная погрешность измерения ЭДС $\Delta_{Umăs}$, mV, вычисляется для каждого измерения в соответствии с формулой 7:

$$\Delta_{Umăm} = U_{(măd)i} - U_{ri} \tag{7}$$

где:

$U_{(măs)i}$ – измеренное значение ЭДС (электрический потенциал) pH-метром/pX-метром, подлежащим поверке, mV;

$U_{r\,i}$ – значение ЭДС, посылаемое от источника напряжения к pH-метру/pX-метру, mV.

3) Результаты поверки считаются положительными,
если $\Delta_{Umăs}$, вычисленное для каждого измерения, находится в пределах абсолютной погрешности, указанной в таблице 1
или в ТД.

21. Определение интервала измерения и абсолютной погрешности измерения температуры

1) Для определения интервала измерения и абсолютной
погрешности измерения температуры анализируемого раствора выполняются следующие шаги:

- подключается pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке, со СИ, указанными в приложении Б;
- подключается pH-метр/pX-метр, подлежащий поверке, к режиму измерения температуры;
- последовательно устанавливается к коробке сопротивления значения сопротивлений $R_{(inst)i}$, в Ω (Ohm), которые соответствуют значениям температуры t_i, (°C), минимум в 3 пунктах интервала измерения в соответствии с ТД или SM GOST 6651;
- когда показатели pH-метра/pX-метра становятся стабильными, регистрируются минимум по 3 значения температуры t(măs)i, °C в каждом пункте интервала измерения температуры.

2) Абсолютная погрешность измерения температуры Δti, °C,
вычисляется для каждого измерения в соответствии с формулой 8:

$$\Delta t_i = t_{(măd)i} - t_i \tag{8}$$

где:

$t_{(măs)i}$ – измеренное значение температуры, °C;

t_i – теоретическое значение температуры, указанное в ТД или SM GOST 6651, °C.

3) Результаты поверки считаются положительными, если вычисленное Δt_i для каждого измерения находится в пределах абсолютной погрешности, указанной в ТД.

XII. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

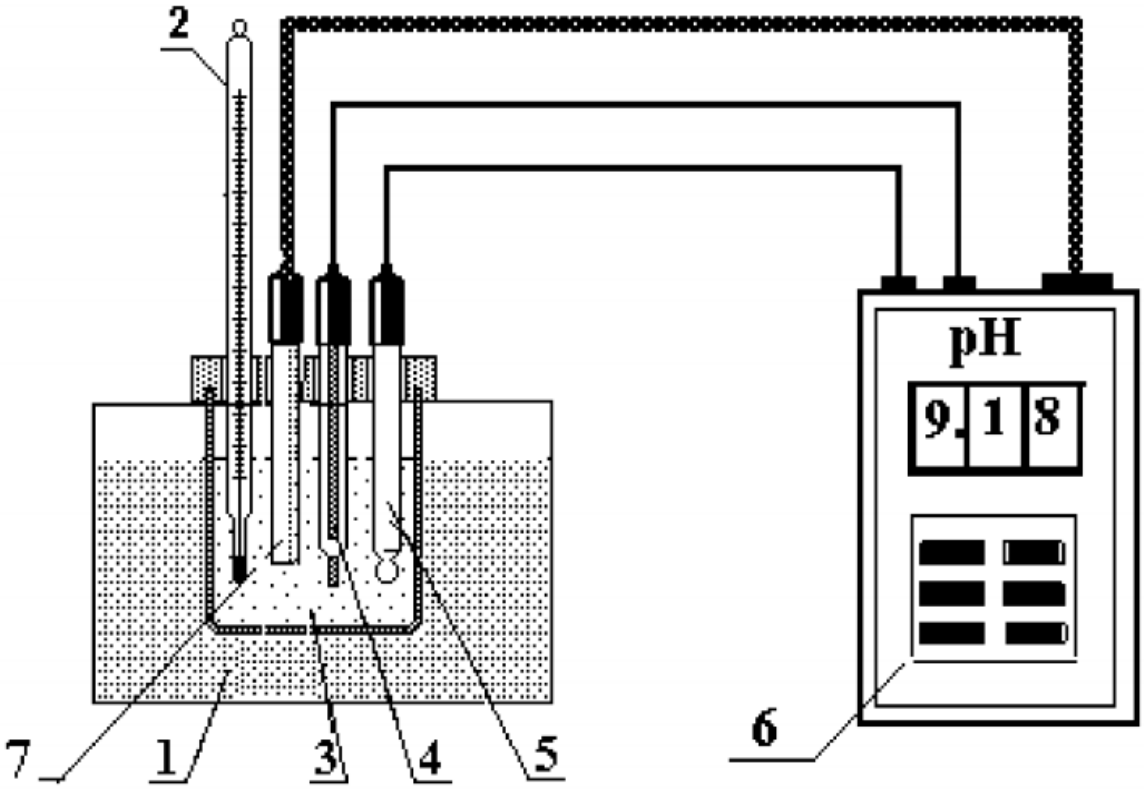
22. Результаты поверки регистрируются в протоколе поверки, форма которого находится в приложении B.

23. В случае положительных результатов поверки выписывается свидетельство о поверке строгой отчетности в соответствии с RGML 12.

24. В случае отрицательных результатов поверки выписывается свидетельство о непригодности в соответствии с RGML 12.

Приложение А
(информативное)

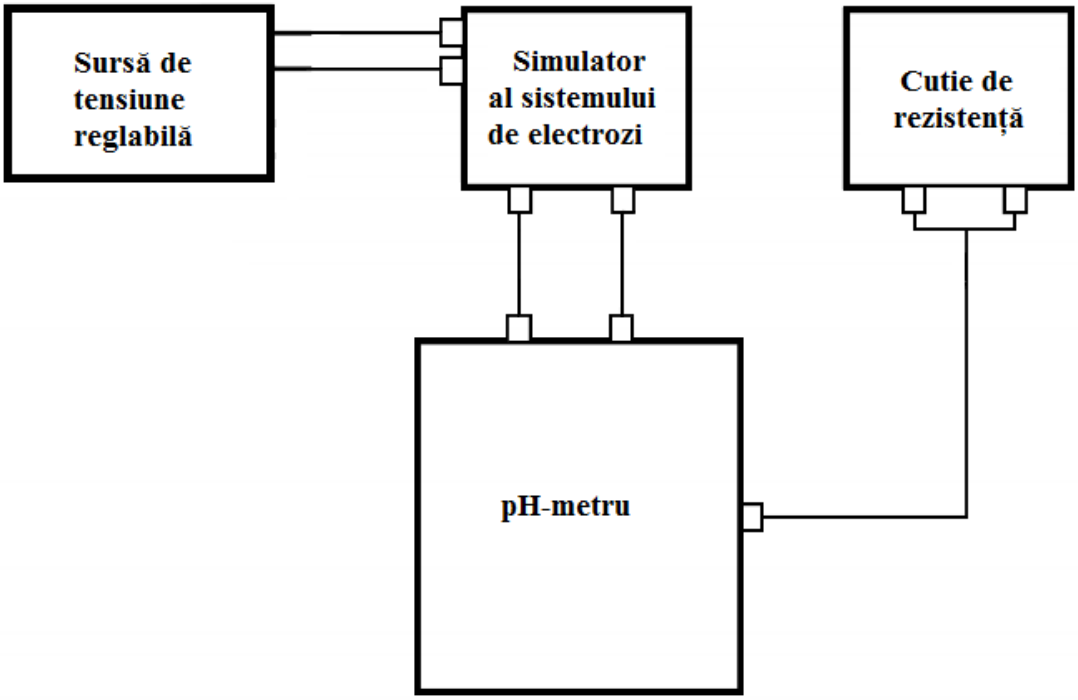
Схема измерения pH с помощью pH-метра



1 – Термостатная баня;
2 – Стеклянный термометр с Hg;
3 – стакан с буферным раствором - СОМ;
4 – образцовый электрод из состава pH-метра;
5 – рабочий электрод из состава pH-метра;
6 –pH-метр состоящий из усилителя, цифро-аналоговый преобразователь, микропроцессор и дисплей;
7 – термоэлектрический термометр из состава pH-метра.

Приложение Б

Схема соединения СИ с pH-метром для проведения поверки



Приложение B

(обязательная)

Протокол поверки pH-метра/pX-метра

Заявитель _____ Наименование эталона_____

Тип _____ Тип_____

№ от производителя_____ № от производителя _____

Тип электрода/-ов___ Дата последнего эт-я (или № сер-та)_____

№ от производителя электрода/-ов _____

Дата поверки _____

Условия внешней среды:

- Температура воздуха _____ ºC;
- Относительная влажность воздуха _____ %;
- Атмосферное давление _____ hPa.

Результаты поверки

1. Внешний осмотр

_____

(указывается, соответствует или несоответствует)

2. Определение диапазона и абсолютной погрешности измерения pH

№ измерения	Условное значение СОМ-ов указанное в сертификате эталонирования (pH_{ET}/ pX_{ET}) - la t_{sol}=_____°C					
	_____pH/pX		**_____pH/pX**		**_____pH/pX**	
	$pH_{măs}$/ $pX_{măs}$	ΔpH/ ΔpX	$pH_{măs}$/ $pX_{măs}$	ΔpH/ ΔpX	$pH_{măs}$/ $pX_{măs}$	ΔpH/ ΔpX
Предел абсолютной погрешности						
Выводы						

3. Определение дополнительной абсолютной погрешности измерения pH, обусловленное изменениями температуры воздуха измерения (погрешность термокомпенсации)

№ измерения.	Условное значение СОМ-ов указанное в сертификате эталонирования (pH_{tET}/ pX_{tET}) - la t_{max}=_____°C					
	_____pH/pX		**_____pH/pX**		**_____pH/pX**	
	$pH_{tmăs}$/ $pX_{tmăs}$	$ΔpH_t$ / $ΔpX_t$	$pH_{tmăs}$/ $pX_{tmăs}$	$ΔpH_t$ / $ΔpX_t$	$pH_{tmăs}$/ $pX_{tmăs}$	$ΔpH_t$ / $ΔpX_t$

Предел абсолютной погрешности	
Выводы	

4. Определение абсолютной погрешности измерения значения pH/pX, обусловленное изменениями сопротивления рабочего/селективный ион образцового электрода, или изменения одного комбинированного электрода

a) Рабочий электрод /селективный ион электрод/ комбинированный электрод

№ измерения.	**pH/ pX min _____**			**pH/ pX max _____**		
	$pH_{0măs}$/ $pX_{0măs}$	$pH_{1măs}$/ $pX_{1măs}$	ΔpH_{el}/ ΔpX_{el}	$pH_{0măs}$/ $pX_{0măs}$	$pH_{1măs}$/ $pX_{1măs}$	ΔpH_{el}/ ΔpX_{el}
Предел абсолютной погрешности						
Выводы						

b) Образцовый электрод

№ измерения	**pH/ pX min _____**			**pH/ pX max _____**		
	$pH_{0măs}$/ $pX_{0măs}$	$pH_{1măs}$ / $pX_{1măs}$	$pH_{0măs}$ / $pX_{0măs}$	$pH_{1măs}$/ $pX_{1măs}$	$pH_{0măs}$ / $pX_{0măs}$	$pH_{1măs}$ / $pX_{1măs}$
Предел абсолютной погрешности						
Выводы						

5. Определение интервала измерения и абсолютной погрешности измерения ЭДС (электрического потенциала)

№ измерения	Значение ЭДС переданной от источника напряжения к pH-метру/ pX-метру ($U_{r\,i}$)					
	_____mV		**_____mV**		**_____mV**	
	$U_{(măs)i}$	$\Delta_{Umăs}$	$U_{(măs)i}$	$\Delta_{Umăs}$	$U_{(măs)i}$	$\Delta_{Umăs}$
Предел абсолютной погрешности						
Выводы						

6. Определение интервала измерения и абсолютной погрешности измерения температуры

№ измерения	Теоретическое значение температуры, указанной в ТД или SM GOST 6651 (t_i)					
	_____ **° C**		_____ **° C**		_____ **° C**	
	$t_{(măs)i}$	Δt_i	$t_{(măs)i}$	Δt_i	$t_{(măs)i}$	Δt_i
Предел абсолютной погрешности						
Выводы						

Исполнитель: _____ _____ _____
(должность) (имя, фамилия) (подпись)

Проверенно: _____ _____ _____
(должность) (имя, фамилия) (подпись)