

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
(ФГУП «УНИИМ»)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ» -

Руководитель ГЦИ СИ

_____ С.В. Медведевских

" ____ " _____ 2015 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Анализаторы multi X 2500

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 31-241-2015

Екатеринбург

2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА** ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** Медведевских М.Ю.
- 3 УТВЕРЖДЕНА** директором ФГУП «УНИИМ» в июне 2015 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ | 4 |
| 2 | НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ..... | 4 |
| 3 | ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ | 4 |
| 4 | СРЕДСТВА ПОВЕРКИ | 5 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЯ..... | 6 |
| 6 | УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ | 6 |
| 7 | ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ..... | 6 |
| 8 | ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ..... | 6 |
| | 8.1 Внешний осмотр..... | 6 |
| | 8.2 Опробование..... | 6 |
| | 8.3 Проверка метрологических характеристик..... | 7 |
| 9 | ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ | 8 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ А..... | 10 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 12 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ В | 16 |

| | |
|--|-----------------------|
| Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы multi X 2500 Методика поверки | МП 31-241-2015 |
|--|-----------------------|

Дата введения в действие: июнь 2015 г

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы multi X 2500 производства фирмы Analytik Jena AG, Германия (далее – анализаторы) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Поверка анализаторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики. Интервал между поверками – один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ПР 50.2.006–94 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерений

ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ТУ 2631-158-44493179-13 Гексан химически чистый Технические условия

3 Операции поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

| Наименование операции | Номер пункта методики поверки | Обязательность проведения при | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | | первичной поверке | периодической поверке |
| 1 Внешний осмотр | 8.1 | да | да |
| 2 Опробование | 8.2 | да | да |
| 3 Проверка метрологических характеристик: | 8.3 | | |
| 3.1 Проверка относительной погрешности измерений массы хлора | 8.3.1 | да | да |
| 3.2 Проверка диапазона измерений массы хлора | 8.3.2 | да | нет |

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, анализатор бракуется.

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- стандартный образец утвержденного типа состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с аттестованным значением молярной концентрации в диапазоне от 0,099 до 0,100 моль/дм³ с относительной погрешностью аттестованного значения 0,05 %;

- стандартный образец утвержденного типа состава хлорбензола ГСО 7142-95 с аттестованным значением молярной доли в диапазоне от 99,30 до 99,98 % с абсолютной погрешностью аттестованного значения не более 0,2 %;

- колбы мерные стеклянные I класса точности по ГОСТ 1770;

- пипетки I класса точности по ГОСТ 29169;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

- микрошприц с диапазоном вводимых объемов 50, 100 мм³, с относительной погрешностью не более 5,0 %;

- весы I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1;

- гексан хч по ТУ 2631-158-44493179-13.

4.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающие требуемую точность и пределы измерений.

5 Требования безопасности и требования к квалификации поверителя

5.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила эксплуатации электроустановок потребителем», «Правила технической безопасности при эксплуатации электроустановок потребителем», требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

5.2 Поверитель перед проведением поверки анализаторов должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на анализатор и пройти обучение по охране труда на месте проведения поверки.

6 Условия поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 20 до 30
- относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °С), % от 30 до 85

6.2 Анализаторы устанавливаются вдали от источников электромагнитных полей.

7 Подготовка к поверке

7.1 Анализаторы подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ).

7.2 Приготовить стандартные образцы (далее – ГСО), предусмотренные в качестве эталонного средства поверки, в соответствии с инструкцией по их применению.

7.3 Растворы на основе разбавления ГСО приготовить в соответствии с Приложениями А, Б.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений анализаторов;
- чистоту анализаторов, отсутствие следов коррозии, подтеков химических реактивов;
- соответствие комплектности указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование.

8.2.1 Проверить работоспособность органов управления и регулировки анализатора при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО анализатора. Номер версии ПО идентифицируется при включении анализатора путем вывода на экран номера версии. Первая цифра номера версии ПО должна быть не ниже приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификационные данные ПО

| Идентификационные данные | Значение |
|---|--------------|
| Идентификационное наименование ПО | multiWin 5.2 |
| Номер версии ПО | 5.2.4465.3* |
| Цифровой идентификатор ПО | - |
| Другие идентификационные данные | - |
| *Примечание: цифры в версии программного обеспечения должны быть не ниже указанных. | |

8.3 Проверка метрологических характеристик.

8.3.1 Проверка относительной погрешности измерений массы хлора

8.3.1.1 Проверка относительной погрешности измерений массы ОХ

Для проверки относительной погрешности измерений массы ОХ используют растворы на основе разбавления ГСО 9654-2010 состава соляной кислоты, приготовленные по приложению А, которые вводятся непосредственно в измерительную ячейку модуля титрования.

Провести не менее пяти измерений массы ОХ в каждой пробе.

Относительную погрешность измерений массы хлора рассчитать по формуле:

$$d = \frac{\frac{t \times S_i}{\sqrt{n}} + Q_S}{\left(\frac{S_i}{\sqrt{n}} + \frac{Q_S}{\sqrt{3}}\right) m_i} \sqrt{\frac{Q_S^2}{3} + \frac{S_i^2}{n}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где S_i – СКО случайной составляющей абсолютной погрешности измерений массы хлора, г;

t - коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n , равен 2,78 для $n = 5$ $P = 0,95$;

Q_S - границы неисключенной систематической погрешности, рассчитываемые по формуле:

$$Q_S = |\bar{m}_l - m_l| + Dm_l, \quad (2)$$

где \bar{m}_l - среднее арифметическое значение результатов измерений массы хлора, г;

m_l и Dm_l - расчетные значения массы хлора в l -ой пробе и их погрешность соответственно, г.

Значения относительной погрешности измерений массы хлора должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.1.2 Проверка относительной погрешности измерений массы ООХ при АОХ-анализе

Для проверки относительной погрешности измерений массы ООХ при АОХ-анализе используют растворы на основе разбавления ГСО 9654-2010 состава соляной кислоты, приготовленные по приложению А, которые вводятся в печь модуля сжигания.

Провести не менее пяти измерений массы ООХ в каждой пробе.

Относительную погрешность измерений массы ООХ рассчитать по формуле (1).

Значения относительной погрешности измерений массы ООХ при АОХ-анализе должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.1.3 Проверка относительной погрешности измерений массы ООХ при ЕОХ-анализе

Для проверки относительной погрешности измерений массы ООХ при ЕОХ-анализе используют растворы хлорбензола в гексане, приготовленные на основе ГСО 7142-95 по приложению Б. Растворы вводятся в печь модуля сжигания.

Провести не менее пяти измерений массы ООХ в каждой пробе.

Относительную погрешность измерений массы ООХ рассчитать по формуле (1).

Значения относительной погрешности измерений массы ООХ при ЕОХ-анализе должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.2 Проверка диапазона измерений массы хлора.

Проверку диапазона измерений массы хлора провести одновременно с проверкой относительной погрешности по п. 8.3.1 (Провести измерения массы хлора в начале, середине и в конце диапазона измерений). Диапазон измерений массы хлора должен удовлетворять требованиям таблицы 3.

Таблица 3 – Метрологические характеристики анализаторов

| Наименование характеристик | Значения характеристик | | |
|--|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| | Потенциометрическая ячейка | Стандартная ячейка | Амперометрическая ячейка |
| Диапазон измерений массы хлора, мкг | от 0,01 до 10 | от 1 до 100 | от 10 до 1000 |
| Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы хлора, % | ± 20 | ± 10 | ± 10 |

9 Оформление результатов поверки

9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения В.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с ПР 50.2.006.

9.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с ПР 50.2.006.

Разработчик

Зав. лаб.241 ФГУП «УНИИМ»

_____ **М.Ю. Медведевских**

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Приготовление растворов на основе

СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010

А.1 Для приготовления растворов на основе разбавления ГСО (далее - растворы) используют ГСО 9654-2010 и воду дистиллированную по ГОСТ 6709.

А.2 Растворы приготовить путем последовательного разбавления ГСО 9654-2010.

А.2.1 В чистую, сухую мерную колбу отобрать аликвотную часть исходного ГСО объемом, вычисляемым по формуле, дм^3

$$V = \frac{A_i V_z}{A_1}, \quad (\text{A.1})$$

где A_1 - аттестованное значение молярной концентрации ГСО (приведено в паспорте), моль/ дм^3 ; A_i - значение молярной концентрации, которое необходимо приготовить, моль/ дм^3 ; V_z - заданный объем мерной колбы, дм^3 .

А.2.2 Затем колбу заполнить дистиллированной водой, закрыть и тщательно перемешать.

А.2.3 Относительная погрешность значения молярной концентрации приготовленных растворов не превышает 2,0 % при $P=0,95$ и рассчитывается по формуле

$$dA_i = 100 \times \sqrt{\frac{\frac{\partial A_1}{\partial A_i} \frac{\sigma}{\bar{A}_i}}{\bar{A}_1}^2 + \frac{\frac{\partial V}{\partial V} \frac{\sigma}{\bar{V}}}{\bar{V}}^2 + \frac{\frac{\partial V_z}{\partial V_z} \frac{\sigma}{\bar{V}_z}}{\bar{V}_z}^2} \quad (\text{A.2})$$

А.2.4 Растворы на основе разбавления ГСО применяют для испытаний анализатора только в день приготовления.

А.3 Массу хлора рассчитать по формуле

$$m_i = A_i \times V_{al} \times M_{Cl}, \quad (\text{A.3})$$

A_i - значение молярной концентрации, в i -ом приготовленном растворе, моль/ дм^3 ;

V_{al} - объем аликвоты, взятой на анализ, дм^3 , M_{Cl} - молярная масса хлора, г/моль.

А.3.1 Относительная погрешность значения массы хлора в пробе рассчитать по формуле

$$dm_i = 100 \times \sqrt{\frac{\frac{\partial A_i}{\partial A_i} \frac{\sigma}{\bar{A}_i}}{\bar{A}_i}^2 + \frac{\frac{\partial V_{al}}{\partial V_{al}} \frac{\sigma}{\bar{V}_{al}}}{\bar{V}_{al}}^2} \quad (\text{A.4})$$

А.3.2 Пример расчетных значений массы хлора в пробах и их относительные погрешности приведены в таблице А.1. ($A_1 = 0,1$ моль / дм^3 , $DA_1 = 0,05\%$ отн.).

Таблица А.1 - Расчетные значения массы хлора в пробах и их относительные погрешности

| Аттестованное значение ГСО 9654-2010, моль/дм ³ | Абс. погрешность аттестованного значения, моль/дм ³ | Молярная концентрация соляной кислоты в A _i растворе, моль/дм ³ | Отн. погрешность значения молярной концентрации при приготовленных растворов, dA _i , % | Объем аликвоты взятой на анализ V _{ал} , мкл | Расчетное значение массы хлора в пробе A _i раствора, m _i , мкг | Отн. погрешность значения массы хлора в пробе, dm _i , % |
|--|--|---|---|---|--|--|
| 0,1 | 0,005 | 0,1 | 0,05 | 200 | 709,1 | 5,00 |
| | | 0,1 | 0,05 | 100 | 354,5 | 5,00 |
| | | 0,01 | 1,02 | 300 | 106,4 | 5,10 |
| | | 0,01 | 1,02 | 200 | 70,9 | 5,10 |
| | | 0,01 | 1,02 | 50 | 17,7 | 5,10 |
| | | 0,001 | 1,15 | 1000 | 35,5 | 5,13 |
| | | 0,001 | 1,15 | 100 | 3,5 | 5,13 |
| | | 0,001 | 1,15 | 50 | 1,8 | 5,13 |

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Приготовление растворов на основе СО состава хлорбензола ГСО 7142-95

Б.1 Для приготовления исходного раствора на основе ГСО 7142-95 состава хлорбензола мерную колбу вместимостью 50 см³ закрывают пробкой и взвешивают закрытую колбу с точностью 0,001 г. Вскрывают ампулу со СО с помощью скарификатора и переносят пипеткой 1,5 г (примерно 1,3 см³) СО в мерную колбу, не смачивая шлиф колбы. Колбу закрывают пробкой и снова взвешивают. Затем доводят гексаном до метки, содержимое тщательно перемешивают. Рассчитывают действительное значение массовой концентрации хлорбензола в приготовленном растворе, мкг/см³:

$$C_{исх} = \frac{(m_2 - m_1) \times W \times 10^6}{100 \times V_{м.к.}}, \quad (Б.1)$$

где m_1 - масса колбы с пробкой, г;

m_2 - массы колбы с пробкой и стандартным образцом, г;

$V_{м.к.}$ - объем мерной колбы, см³;

W - массовая доля хлорбензола, в процентах, принимаемая равной значению молярной доли хлорбензола по паспорту ГСО 7142 без учета сотых долей процента.

Значение $C_{исх}$ должно составить примерно $3 \cdot 10^4$ мкг/см³. Приготовленный раствор следует хранить не более 2-х месяцев.

Абсолютная погрешность значения массовой концентрации приготовленного раствора и рассчитывается по формуле:

$$DC_{исх} = C_{исх} \times \sqrt{\frac{\Delta m_1}{m_1} \frac{\Delta m_2}{m_2} + \frac{\Delta V_{м.к.}}{V_{м.к.}} + \frac{\Delta W}{W}} \quad (Б.2)$$

Б.2 Растворы готовят путем последовательного разбавления исходного раствора по п. Б.1. В чистую сухую мерную колбу отбирают аликвотную часть исходного раствора, вычисляемую по формуле, см³:

$$V = \frac{C_i V_{м.к.}}{C_{исх}}, \quad (Б.3)$$

где $C_{исх}$ - значение массовой концентрации хлорбензола в приготовленном исходном растворе по п. Б.1, мкг/см³;

C_i - значение массовой концентрации хлорбензола, которое необходимо приготовить, мкг/см³;

$V_{м.к.}$ - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки анализатора, см³.

Затем колбу заполняют гексаном, закрывают и тщательно перемешивают.

Абсолютная погрешность значения массовой концентрации хлорбензола в приготовленных растворах рассчитывается по формуле:

$$DC_i = C_i \times \sqrt{\frac{\Delta C_{исх}}{C_{исх}}^2 + \frac{\Delta V_{м.к.}}{V_{м.к.}}^2 + \frac{\Delta V_n}{V_n}}^2, \quad (Б.4)$$

Растворы на основе разбавления исходного раствора применяют для поверки анализатора только в день приготовления.

Б.3 Массу хлора рассчитывают по формуле, мкг:

$$m_i = \frac{C_i \times V_{al} \times 10^{-3} \times M_{Cl}}{M_{C_6H_5Cl}}, \quad (Б.5)$$

где C_i - значение массовой концентрации хлорбензола, в i -ом приготовленном растворе, мкг/см³;

V_{al} - объем аликвоты, вводимой в анализатор, мм³;

M_{Cl} - молярная масса хлора, г/моль;

$M_{C_6H_5Cl}$ - молярная масса хлорбензола, г/моль.

Относительная погрешность значения массы хлора в пробе рассчитывается по формуле:

$$dm_i = 100 \times \sqrt{\frac{\Delta C_i}{C_i}}^2 + \frac{\Delta V_{al}}{V_{al}}^2, \quad (Б.6)$$

Б.4 Пример расчетных значений массы хлора в пробах и их относительные погрешности приведены в таблице Б.1. (ГО 7142-95: $W = 99,95\%$, $DW = 0,01\%$ абс.)

Таблица Б.1 - Расчетные значения массы хлора в пробах и их относительные погрешности

| Аттестованное значение ГСО 7142-95, % | Абс. погрешность аттестованного значения ГСО 7142-95, % | Массовая концентрация хлорбензола в C_i растворе, C_i , мкг/см ³ | Отн. погрешность значения массовой концентрации хлорбензола, dC_i , % | Объем аликвоты взятой на анализ V , мкл | Расчетное значение массы хлора в пробе C_i раствора, m_i , мкг | Отн. погрешность значения массы хлора в пробе, dm_i , % |
|---------------------------------------|---|---|---|---|--|---|
| 99,95 | 0,01 | 11994 | 1,5 | 100 | 381 | 5,2 |
| | | 5997 | 1,1 | 100 | 191 | 5,1 |
| | | 2398 | 1,8 | 100 | 76 | 5,3 |
| | | 959 | 2,3 | 100 | 30 | 5,5 |
| | | 19,19 | 2,5 | 50 | 0,06 | 5,5 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Анализатор multi X 2500 _____, зав № _____

Документ на поверку: МП 31-241-2015 «Анализаторы multi X 2500. Методика поверки».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

температура _____ °С и относительная влажность _____ % окружающего воздуха.

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица В.1 Проверка относительного среднеквадратического отклонения при измерении массы хлора с применением растворов на основе ГСО 9654-2010 и ГСО 7142-95.

| Показатель и наименование ГСО | Расчетное значение массы, в <i>i</i> -ом растворе, m_i , мкг | Относительное среднеквадратическое отклонение при измерении массы хлора, % | Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-) |
|--------------------------------------|--|--|---|
| ОХ ГСО 9654-2010 | | | |
| ООХ при АОХ-анализе ГСО 9654-2010 | | | |
| ООХ при ЕОХ-анализе ГСО 7142-95 | | | |

Таблица В.2 Проверка относительной погрешности измерений массы хлора с применением растворов на основе ГСО 9654-2010 и ГСО 7142-95

| Показатель и наименование ГСО | Расчетное значение массы в <i>i</i> -ом растворе, m_i , | Относительная погрешность измерений массы хлора, % | Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-) |
|--------------------------------------|---|--|---|
| ОХ ГСО 9654-2010 | | | |
| ООХ при АОХ-анализе ГСО 9654-2010 | | | |
| ООХ при ЕОХ-анализе ГСО 7142-95 | | | |

Таблица В.3 Проверка диапазона измерений массы хлора с применением растворов на основе ГСО 9654-2010 и ГСО 7142-95

| Показатель и наименование ГСО | Расчетное значение массы хлора в <i>i</i> -ом растворе, m_i , мкг | Относительная погрешность измерений массы хлора, % | Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-) |
|-----------------------------------|---|--|---|
| ООХ при АОХ-анализе ГСО 9654-2010 | | | |
| | | | |
| | | | |
| ООХ при ЕОХ-анализе ГСО 7142-95 | | | |
| | | | |
| | | | |

Результат проведения поверки: _____

Поверитель _____

Дата _____

Организация, проводившая поверку _____