

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

СОГЛАСОВАНО
И.о. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
А.Н. Пронин
м.п. «14» мая 2021 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Анализаторы комбинированные универсальные МЗхх

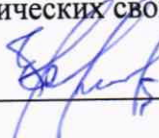
Методика поверки

МП 2450-0009-2021
(взамен МП 209-070-2019)

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


_____ М. В. Беднова

Инженер 2 кат. научно-исследовательской
лаборатории госэталонов в области
физико – химических свойств жидкостей


_____ И.Г. Черников

г. Санкт-Петербург
2021 г.

Содержание

1. Общие положения	3
2. Перечень операций поверки анализатора	3
3. Требования к условиям поверки	4
4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку	4
5. Метрологические и технические требования к средствам поверки	5
6. Требования (условия) по обеспечении безопасности проведения поверки	6
7. Внешний осмотр анализатора	6
8. Подготовка к поверке и опробование анализатора	6
9. Проверка программного обеспечения.	7
10. Определение метрологических характеристик анализатора	7
11. Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям	8
12. Оформление результатов поверки	8
Приложение А	11
Приложение Б	12
Приложение В	13
Приложение Г	15

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы комбинированные универсальные МЗхх (далее – анализаторы), предназначенные для измерений рН, окислительно-восстановительного потенциала (далее – ОВП), удельной электрической проводимости (далее – УЭП) жидкостей, массовых концентраций растворенного в воде кислорода, озона, общего органического углерода и температуры жидкости, состоящие из микропроцессорного блока и первичных преобразователей (датчиков).

При поверке анализаторов должна быть обеспечена прослеживаемость к следующим государственным первичным эталонам:

ГЭТ 132-2018 Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей;

ГЭТ 35-2010 Государственный первичный эталон единицы температуры – кельвина в диапазоне (0,3 – 273,16) К;

ГЭТ 54-2019 Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах;

ГЭТ 212-2014. Государственный первичный эталон единицы массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах.

ГЭТ 154-2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

ГЭТ 176-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии

Реализация методики поверки производится следующими методами:

при поверке измерительных каналов рН, ОВП, растворенного кислорода, растворенного озона – прямым изменением поверяемым анализатором величины, воспроизводимой буферными растворами (для рН и ОВП) и контрольным раствором (для растворенного кислорода, озона, общего органического углерода);

при поверке измерительных каналов температуры УЭП – непосредственным сличением поверяемого анализатора и рабочим эталоном единицы температуры и рабочим эталоном единицы УЭП.

Допускается в соответствии с заявлением владельца СИ проведение поверки отдельных измерительных каналов анализатора, на меньшем числе диапазонов измерений, установленных в описании типа СИ,

Интервал между поверками – 1 год.

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.

2. Перечень операций поверки анализатора

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		Первичной поверке	Периодической поверке
1. Внешний осмотр	п. 7	Да	Да
2. Подготовка к поверке и опробование	п. 8	Да	Да
3. Проверка программного обеспечения	п. 9	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик	п. 10		
4.1 Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры	п. 10.1	Да	Да

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		Первичной поверке	Периодической поверке
4.2 Определение относительной погрешности измерений УЭП	п. 10.2	Да	Да
4.3 Определение абсолютной погрешности канала измерений рН	п. 10.3	Да	Да
4.4 Определение абсолютной погрешности канала измерений ОВП	п. 10.4	Да	Да
4.5 Определение приведенной (к диапазону) погрешности в режиме измерений массо-вой концентрации растворенного в воде кислорода	п. 10.5	Да	Да
4.6 Определение приведенной (к диапазону) погрешности в режиме измерений массовой концентрации растворенного в воде озона	п. 10.6	Да	Да
4.7 Определение относительной погрешности в режиме измерений массовой концентрации общего органического углерода	п. 10.7	Да	Да

При проведении поверки в полном объеме если по одному из пунктов поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается. При проведении поверки отдельных измерительных каналов анализатора, 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: 25±5;
- относительная влажность воздуха, не более, %: 95;
- атмосферное давление, кПа: от 86 до 107;

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

Специалисты, осуществляющие поверку анализаторов должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 56069-2018 «Требования к экспертам и специалистам. Поверитель средств измерений. Общие требования».

К работе с СИ используемыми при поверке, допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе с электро- и радиоизмерительными приборами.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

Таблица 2 Перечень средств поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования, метрологические и основные технические характеристики средства поверки
Основные средства поверки	
10.1	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300, диапазон измерений температуры от -50°C до $199,99^{\circ}\text{C}$, предел допускаемой абсолютной погрешности измерений $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$
10.2	Кондуктометр лабораторный автоматизированный «КЛ-4 Импульс», диапазон измерений УЭП от 10^{-4} до 150 См/м , пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 0,25 \%$
10.3	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов -рабочих эталонов рН 2-го разряда СТ-рН, диапазон воспроизведений рН при температуре 25°C от 1,48 до 12,43, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,01$;
10.4	Стандарт-титры СТ-ОВП-01, номинальное значение ОВП (при температуре 25°C) 298 и 605 мВ, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения ОВП $\pm 3 \text{ мВ}$
10.5	ГСО №10531-2014, состава $\text{O}_2 + \text{N}_2$, Номинальные значения объемной доли кислорода: 0,5%; 5,0%, 34%
10.6	Синтезатор озона А-с-ГОКСФ-5-05-«ОЗОН», значение массовой концентрации озона в получаемой газовой смеси от 0 до 30 мг/дм^3
10.7	Весы электронные лабораторные неавтоматического действия ХРЕ504, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений в диапазоне: от 0,01 до 50 г включ. $\pm 0,5 \text{ мг}$; св. 50 до 200 г включ. $\pm 1 \text{ мг}$; св. 200 до 520 г включ. $\pm 1,5 \text{ мг}$
10.7	ГСО 2216-81 Калий фталевокислый кислый (бифталат калия), Интервал допускаемых аттестованных значений от 99,950 до 100,000 %; допускаемая абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения (при $k=2$) 0,030 %; Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$) не превышает $\pm 0,030 \%$
Вспомогательные средства поверки	
10	Термостат жидкостной, нестабильность поддержания температуры в течение 30 минут $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ в диапазоне температур от 20 до 70°C
10	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
10	Калий хлористый химически чистый
10	Термогигрометр ИВА-6, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры в диапазоне от 0 до $+60^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности в диапазоне от 0 до 98 % $\pm 2 \%$; в диапазоне св. 90 до 98 % $\pm 3 \%$. Пределы абсолютной погрешности измерений атмосферного давления в диапазоне от 700 до 1100 гПа $\pm 2,5 \text{ гПа}$.

Возможно применение средств поверки с метрологическими и техническими характеристиками, обеспечивающими требуемую точность передачи единиц величин поверяемому анализатору.

Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке и/или запись о положительных результатах поверки в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого анализатора с требуемой точностью. Стандартные образцы указанные в таблице 2, должны иметь паспорт установленного образца. Запрещается использовать СО с истекшим сроком годности.

6 Требования (условия) по обеспечении безопасности проведения поверки

6.1 Перед включением СИ, применяемых при поверке должен быть проведен внешний осмотр приборов с целью определения исправности и электрической безопасности включения их в сеть. А также необходимо проверить, заземлены ли они в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации.

6.2 При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности.

При работе с химическими реактивами - по 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 - по ГОСТ 12.1.019 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.

При работе со стандартными образцами состава газовых смесей в баллонах под давлением : в соответствии с приказом ФС по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 года N 536 Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности "Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением"

6.3 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.

7 Внешний осмотр анализатора

При проведении внешнего осмотра анализатора проверяется соответствие следующим требованиям:

- соответствие внешнего вида микропроцессорного блока и датчиков анализатора описанию типа анализаторов;
- наличия знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа анализаторов;
- отсутствие дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведение поверки и (или) на результат поверки анализаторов;
- устранение выявленных дефектов, до начала поверки анализаторов.

Анализатор считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям. Анализаторы, не соответствующие указанным требованиям к поверке, не допускаются.

8 Подготовка к поверке и опробование анализатора

8.1. Выдержать поверяемый анализатор в помещении при температуре, соответствующей условиям поверки, не менее 8 ч. В случае, если поверяемый анализатор находился при температуре ниже 0 °С, время выдержки должно быть не менее 24 ч.

8.2. Подготовить средства поверки и поверяемый анализатор к работе в соответствии с их эксплуатационной документацией (далее – ЭД).

8.3. На поверку предоставляется предварительно настроенный и откалиброванный анализатор в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.4 При опробовании проверяется функционирование составных частей анализатора согласно технической документации фирмы-изготовителя.

9 Проверка программного обеспечения.

При проведении поверки анализатора выполняют операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Операция «Подтверждение соответствия программного обеспечения» состоит в определении номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Просмотр номера версии программного обеспечения измерителей комбинированных МЗхх доступен в подменю ISM→Модификация/версия ПО. В нем отображаются каталожный номер СИ, его заводской номер и номер версии программного обеспечения.

После подключения датчика ISM к анализатору в меню ISM→Sensor Info отображаются тип датчика и его версия ПО.

Анализатор считается прошедшим поверку, если номер версии СИ совпадает с номером версии или имеет номер выше версии, указанной в описании типа.

10 Определение метрологических характеристик анализатора

10.1 Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры.

Определение абсолютной погрешности измерений температуры проводить путем сравнения значений температуры, полученных на анализаторе со значением температуры, измеренным лабораторным электронным термометром ЛТ-300 (далее – эталонным термометром).

Поместить эталонный термометр и анализатор (по возможности ближе к месту установки термометра) в термостат, установить последовательно температуру: 0°C, 25°C и 45°C; выдерживать в рабочем объеме при установившейся температуре не менее 30 минут. В каждой точке проводить по три измерения с интервалом в 1 минуту.

10.2 Определение относительной погрешности измерительного канала УЭП

Определение погрешности измерений УЭП проводить путем сравнения значений УЭП контрольных растворов хлористого калия, измеренных анализатором со значениями, полученными на кондуктометре лабораторном автоматизированном. Измерения проводятся в термостате с уставленной температурой 25°C, при выдержке рабочего объема раствора в течение 30 минут. Контрольные растворы готовят в соответствии с Р 50.2.021-2002 «ГСОЕИ. Эталонные растворы удельной электрической проводимости жидкостей. Методика приготовления и первичной поверки» Контрольные растворы готовятся с номинальным значением УЭП: 0,000002 См/м, 0,1 См/м, 0,18 См/м, 0,0050 См/м, 32 См/м, 63 См/м, 2,5 См/м, 4,5 См/м, 95 См/м.

. В каждой точке проводить не менее трех измерений.

10.3 Определение абсолютной погрешности измерительного канала рН

Определение абсолютной погрешности измерений рН проводить путем сравнения значений рН буферных растворов, приготовленных в соответствии с разделом «Подготовка к работе» паспорта на стандарт-титры, измеренных анализатором с аттестованными значениями буферных растворов. Проводят измерения для буферных растворов с аттестованными значениями рН 1,65, 6,86, 9,18, 12,4 Измерения проводятся в термостате с уставленной температурой 25°C, при выдержке рабочего объема раствора в течение 30 минут.

В каждой точке проводят не менее трех измерений.

10.4 Определение абсолютной погрешности измерительного канала ОВП

Определение абсолютной погрешности измерений ОВП проводить путем сравнения показаний анализатора в контрольных растворах, приготовленных из стандарт-титров СТ-ОВП-01, номинальное значение ОВП (при температуре 25 °С) 298 и 605 мВ. Измерения проводятся в термостате с уставленной температурой 25°C, при выдержке рабочего объема раствора в течение 30 минут.

В каждой точке проводят не менее трех измерений.

10.5 Определение приведенной (к концу диапазона) погрешности измерительного канала массовой концентрации растворенного в воде кислорода .

Определение приведенной погрешности измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода проводить путем сравнения измеренных поверяемым анализатором значений массовой концентрации растворенного в воде кислорода в контрольных растворах, приготовленных в соответствии с приложением А к настоящей методике, с расчетными значениями массовой концентрации растворенного кислорода.

Измерения проводят для растворов с массовой концентрацией растворенного кислорода 0,20 мг/дм³, 2,014 мг/дм³, 12,165 мг/дм³. В каждой точке проводят не менее трех измерений.

9.6 Определение приведенной (к диапазону) погрешности в режиме измерений массовой концентрации растворенного в воде озона.

Приготовить раствор для титрования, для чего озono-воздушные газовые смеси, создаваемые синтезатором озона, пропустить через емкость с дистиллированной водой (с погруженным в эту же емкость датчиком озона) в течение 30 минут. Дождаться стабилизации показаний на дисплее анализатора, снять показание анализатора. Затем из этой емкости отобрать по 200-250 см³ воды в 2 конических колбы, подготовленных согласно п. 8 Приложения В. Провести 2 титрования, результаты занести в протокол.

10.7 Определение относительной погрешности в режиме измерений массовой концентрации общего органического углерода

Определение относительной погрешности в режиме измерений массовой концентрации углерода проводить путем сравнения расчетных значений массовой концентрации углерода в поверочных растворах со значениями, полученными на анализаторе. Процедура приготовления растворов представлена в приложении Г.

Для учета массовой концентрации общего углерода в «нулевом» растворе необходимо предварительно на анализаторе провести соответствующие измерения и рассчитать среднеарифметическое значение результатов измерений по формуле.

$$\bar{X}_1 = \frac{\sum_i^n X_i}{n} \quad (7)$$

где X_i – массовая концентрация общего углерода, мкг/дм³;
 n – число измерений

11 Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

11.1 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала температуры:

Рассчитать среднее арифметическое значение результатов измерений температуры анализатором и эталонным термометром в каждой точке для значений установленной температуры в термостате : 0°C, 50°C и 70°C.

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

$$\Delta t = t_{cp}(\text{изм}) - t_{cp}(\text{эт.}), \quad (1)$$

где $t_{cp}(\text{изм})$ – среднее арифметическое значение температуры, измеренной анализатором, °C;
 $t_{cp}(\text{эт.})$ – температура, измеренная эталонным термометром, °C.

11.2 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала УЭП.

Рассчитать среднее арифметическое значение результатов измерений УЭП, полученные при измерении поверяемым анализатором и лабораторным кондуктометром для каждого раствора с номинальными значениями УЭП 0,0002 мкСм/см, 2,9 мкСм/см, 4,5 мкСм/см.

Относительную погрешность измерений УЭП рассчитать для каждого среднего арифметического значения УЭП, полученного при измерении поверяемым анализатором каждого раствора по формуле:

$$\delta\chi = \frac{\chi_{\text{изм}} - \chi_0}{\chi_0} \cdot 100\% \quad (2),$$

где $\chi_{\text{изм}}$ – среднее арифметическое значение УЭП, измеренное анализатором, мкСм/см;
 χ_0 – среднее арифметическое значение УЭП, измеренное лабораторным кондуктометром, мкСм/см.

11.3 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала рН
 Абсолютную погрешность измерений рассчитать для каждого измеренного значения рН поверяемым анализатором по формуле:

$$\Delta_{\text{рН}} = \text{рН}_{\text{изм}} - \text{рН}_{\text{эт}}, \quad (3)$$

где $\text{рН}_{\text{изм}}$ - измеренное значение рН буферного раствора;
 $\text{рН}_{\text{эт}}$ – аттестованное значение рН буферного раствора, приготовленного из соответствующего стандарт-титра.

11.4 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала рН
 Абсолютную погрешность измерений ОВП рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta_{\text{ОВП}} = \text{R}_{\text{изм}} - \text{R}_{\text{эт}}, \quad (4)$$

где $\text{R}_{\text{изм}}$ – измеренное значение ОВП контрольного раствора, мВ;
 $\text{R}_{\text{эт}}$ – значение ОВП контрольного раствора по ГОСТ 8.450-81 (с учетом температуры контрольного раствора), мВ.

11.5 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала массовой концентрации растворенного кислорода.

Приведенную (к диапазону) погрешность измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода рассчитать по формуле:

$$Y = \frac{\left[\text{Sat} \cdot C_{\text{nv}} \cdot e^{a_1 + \frac{a_2 \cdot 100}{t + 273,15} + a_3 \cdot \ln \frac{t_{\text{изм}} + 273,15}{100} + \frac{a_4 \cdot (t_{\text{изм}} + 273,15)}{100}} \right] - C_0}{C_k} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где Sat – значение насыщения кислородом воды, полученное анализатором, %
 $t_{\text{изм}}$ – температура воды, измеренная анализатором, °С;
 C_0 – расчетное значение массовой концентрации растворенного в воде кислорода в контрольном растворе, мг/дм³;
 $C_{\text{nv}}, a_1, a_2, a_3, a_4$ – коэффициенты растворимости кислорода в воде ($C_{\text{nv}}=1,428, a_1=-173,4292, a_2=249,6339, a_3=143,3483, a_4=-21,8492$);
 C_k – верхняя граница диапазона измерений.

11.6 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала массовой концентрации растворенного озона.

Значения приведенной к верхнему пределу диапазона измерений погрешности измерений массовой концентрации растворенного озона рассчитывают по формуле:

$$\gamma_{\text{O}_3} = \frac{C_{\text{оз}} - C_0}{C_n} \cdot 100\% \quad (6),$$

где $C_{\text{оз}}$ – показание анализатора, мг/дм³;
 C_0 – результат титрования согласно Приложению В, мг/дм³;
 C_n – верхний предел измерений, мг/дм³.

11.7 Обработка результатов измерений, полученных при поверке измерительного канала массовой концентрации общего органического углерода.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации углерода рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta_c = \frac{X_c - (X_{c,i} + X_{c,0})}{(X_{c,i} + X_{c,0})} \cdot 100 \quad (8)$$

где X_c – значение массовой концентрации, измеренное анализатором, мкг/дм³;

$X_{c,0}$ – значение массовой концентрации углерода в «нулевом» растворе, рассчитанное по формуле 7, мкг/дм³

$X_{c,i}$ – расчетное значение массовой концентрации в i -м растворе, мкг/дм³;

11.8 Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа.

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

- значение абсолютной погрешности измерений температуры не превышает $\pm 0,1$ °С;

- значение относительной погрешности измерений УЭП не превышает значений:

$\pm 3,0$ % в диапазонах измерений от $0,02 \cdot 10^{-4}$ до $0,2$ См/м и от $0,01 \cdot 10^{-4}$ до 5 См/м;

$\pm 5,0$ % в диапазоне измерений от $40 \cdot 10^{-4}$ до 65 См/м;

$\pm 4,0$ % в диапазоне измерений от $10 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м

значение абсолютной погрешности измерений рН не превышает $\pm 0,05$.

- значение абсолютной погрешности измерений ОВП не превышает ± 10 мВ;

- значение приведенной погрешности измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода, не превышает значения $\pm 0,5$ %.

- значение приведенной погрешности измерений массовой концентрации озона не превышает ± 15 %.

- если значение относительной погрешности измерений массовой концентрации общего органического углерода не превышает ± 10 %.

12 Оформление результатов поверки

12.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений по форме Приложения Д, в котором указывается о соответствии/несоответствии анализатора предъявляемым требованиям.

12.2. 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).

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

**Методика приготовления контрольных растворов
массовой концентрацией растворенного в воде кислорода**

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

- ГСО-ПГС состава (O_2+N_2) ГСО 10531-2014
- термометр лабораторный электронный ЛТ-300 (Рег № 61806-15)
- термогигрометр ИВА-6Н-КП-Д (Рег № 46434-11)
- посуда мерная 2 класса точности ГОСТ 1770-74
- натрий сернистокислый по ГОСТ 195-77
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- магнитная мешалка

С помощью ГСО-ПГС готовят контрольные растворы с требуемой массовой концентрацией растворенного в воде кислорода. Требуемые ГСО-ПГС указаны в таблице Б.1.

Колбу вместимостью 250 см³ промывают и наполняют его примерно на три четверти от объема дистиллированной водой по ГОСТ 6709-72.

При помощи соединительной трубки к барботеру через редуктор подсоединяют баллон с ПГС. Расход газовой смеси визуальнo устанавливают 2...10 пузырьков в секунду.

В стакан опускают стержень магнитной мешалки, термометр и закрывают стакан крышкой и устанавливают необходимую (так чтобы не образовывалась воронка) скорость перемешивания.

Насыщение воды газовой поверочной смесью производят не менее 20 минут.

Расчетное значение концентрацией растворенного кислорода в растворе рассчитывается по формуле А.1. Растворы были термостатированы при температуре 25 °С.

Проверка нуля анализаторов осуществляется с помощью раствора натрия сернистокислого, приготовленного в соответствии с п. 9.3. Р 50.2.045-2005 ГСИ. Анализаторы растворенного в воде кислорода. Методика поверки.

Относительная погрешность приготовленных растворов не превышает ±1,75 %.

Таблица Б.1.

№	Номинальное значение объемной доли O_2 в азоте, C_n , %	Погрешность аттестованного значения ПГС, %, Δ , не более
1	0,5	0,008
2	5,0	0,05
3	35	0,08

Расчетное значение концентрацией растворенного кислорода в растворе рассчитывается по формуле А.1

$$C = \frac{X \cdot P_{\text{атм}}}{X_0 \cdot P_n} \cdot A \quad (\text{Б.1}), \text{ где}$$

где $P_{\text{атм}}$ – атмосферной давление, кПа;

P_n – нормальное давление, равное 101,3 кПа

X – значение объемной доли O_2 в ГСО-ПГС, %

X_0 – относительное объемное содержание кислорода в атмосфере, равное 20,94 %

A – растворимость (равновесная концентрация) кислорода (приложение Б).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Значения равновесных концентраций А кислорода при насыщении воды атмосферным воздухом при нормальном атмосферном давлении 101,325 кПа (760 мм рт.ст.) в зависимости от температуры, мг/дм³

A \ t	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,0	14,62	14,58	14,54	14,50	14,46	14,42	14,38	14,34	14,30	14,26
1,0	14,22	14,18	14,14	14,10	14,06	14,02	13,98	13,94	13,90	13,87
2,0	13,83	13,79	13,75	13,72	13,68	13,64	13,60	13,57	13,53	13,49
3,0	13,46	13,42	13,39	13,35	13,32	13,28	13,24	13,21	13,17	13,14
4,0	13,11	13,07	13,04	13,00	12,97	12,93	12,90	12,87	12,83	12,80
5,0	12,77	12,74	12,70	12,67	12,64	12,61	12,57	12,54	12,51	12,48
6,0	12,45	12,41	12,38	12,35	12,32	12,29	12,26	12,23	12,20	12,17
7,0	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8,0	11,84	11,81	11,79	11,76	11,73	11,70	11,67	11,64	11,62	11,59
9,0	11,56	11,53	11,51	11,48	11,45	11,42	11,40	11,37	11,34	11,32
10,0	11,29	11,26	11,24	11,21	11,18	11,16	11,13	11,11	11,08	11,06
11,0	11,03	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,88	10,85	10,83	10,81
12,0	10,78	10,76	10,73	10,71	10,68	10,66	10,64	10,61	10,59	10,56
13,0	10,54	10,52	10,49	10,47	10,45	10,42	10,40	10,38	10,36	10,33
14,0	10,31	10,29	10,27	10,24	10,22	10,20	10,18	10,15	10,13	10,11
15,0	10,08	10,06	10,04	10,02	10,00	9,98	9,96	9,94	9,92	9,90
16,0	9,87	9,85	9,83	9,81	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69
17,0	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,49
18,0	9,47	9,45	9,43	9,41	9,39	9,37	9,36	9,34	9,32	9,30
19,0	9,28	9,26	9,24	9,22	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,11
20,0	9,09	9,08	9,06	9,04	9,02	9,01	8,99	8,97	8,95	8,93
21,0	8,91	8,89	8,87	8,86	8,85	8,83	8,81	8,80	8,78	8,76
22,0	8,74	8,73	8,71	8,69	8,68	8,66	8,64	8,63	8,61	8,60
23,0	8,58	8,56	8,55	8,53	8,51	8,50	8,48	8,47	8,45	8,43
24,0	8,42	8,40	8,39	8,37	8,36	8,34	8,32	8,31	8,29	8,28
25,0	8,26	8,25	8,23	8,22	8,20	8,19	8,17	8,16	8,14	8,13
26,0	8,11	8,10	8,08	8,07	8,05	8,04	8,02	8,01	7,99	7,98
27,0	7,97	7,95	7,94	7,92	7,91	7,89	7,88	7,87	7,85	7,84
28,0	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,76	7,74	7,73	7,71	7,70
29,0	7,69	7,67	7,66	7,65	7,63	7,62	7,61	7,59	7,58	7,57
30,0	7,56	7,54	7,53	7,52	7,50	7,49	7,48	7,46	7,45	7,44
31,0	7,44	7,44	7,43	7,42	7,41	7,39	7,38	7,37	7,36	7,35
32,0	7,33	7,32	7,31	7,30	7,29	7,28	7,26	7,25	7,24	7,23
33,0	7,22	7,21	7,19	7,18	7,17	7,16	7,15	7,14	7,13	7,11
34,0	7,10	7,09	7,08	7,07	7,06	7,05	7,04	7,03	7,01	7,00
35,0	6,99	6,98	6,97	6,96	6,95	6,94	6,93	6,92	6,90	6,89

**Методика измерений массовой концентрации озона
в воде титриметрическим методом**

1. Характеристики погрешности измерений

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k=2$) составляет 5 %. Указанная неопределенность соответствует границам относительной погрешности результата измерений ± 5 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Метод основан на окислении озоном йодида калия до йода, который титруют раствором серноватистокислого натрия в сернокислой среде. Мешают определению: железо, нитриты и другие соединения, способные выделять йод из йодида калия. В методику вносят дополнительные процедуры по выделению озона из растворов.

3. Средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Синтезатор озона А-с-ГОКСФ-5-05-«ОЗОН», значение массовой концентрации озона в получаемой газовой смеси от 0 до 30 мг/дм³;

Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74

Цилиндр мерный 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74

Весы лабораторные электронные «МВ210-А» (рег. № 26554-04)

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Термометр лабораторный электронный ЛТ-300 (рег № 61806-15)

Микробюретки 2-3-2. или 2-3-5 по ГОСТ 29251-91

Пипетки 1-2-1; 1-2-2; 2-2-5; 2-2-10 по ГОСТ 29227-91

Цилиндр, объемом 200 см³ по ГОСТ 1770-74

Колбы конические вместимостью 250 см³ по ГОСТ 1770-74

Серная кислота, х.ч. по ГОСТ 4204-77

Калий йодистый ч,д,а, по ГОСТ 4232-74

Крахмал растворимый. По ГОСТ 10163-76

Натрий серноватистокислый (стандарт-титр) ТУ 609-2540-87

Салициловая кислота ТУ 25.11.1136-75

4. Требования безопасности

Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности, соблюдать все меры предосторожности при работе в химических лабораториях с токсичными веществами. При работе на предприятии оператор должен пройти инструктаж по ТБ и соблюдать правила ТБ, принятые на предприятии.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты химики, имеющие высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст.;

температура окружающего воздуха 20 ± 5 °С;

влажность окружающего воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;

Объем проб воды для определения содержания озона должен быть не менее 1 дм³, измерение содержания озона проводить сразу же после отбора пробы, устойчивость растворов, содержащих озон, падает с повышением температуры и рН.

7. Подготовка к выполнению измерений

Приготовить основной стандартный титрующий 0,1Н раствор серноватистокислового натрия (в соответствии с инструкциями приготовления титр-раствора).

Приготовить рабочий стандартный 0,005Н раствор серноватистокислового натрия: 50см³ 0,1Н основного раствора внести в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавить прокипяченной дистиллированной водой, добавить 0,2 г углекислого натрия и довести объем до 1 дм³. 1 см³ раствора содержит 0,120 мг озона.

Приготовить раствор йодистого калия: 20 г йодистого калия растворить в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде, довести объем до 1 дм³. Используют только свежеприготовленный раствор.

Приготовить 1Н раствор серной кислоты: 28 г концентрированной серной кислоты осторожно небольшими порциями добавить к 750 см³ дистиллированной воды, охладить и довести до 1 дм³.

Приготовить 0,5% раствора крахмала: 5 г растворимого крахмала смешать с 50 см³ холодной дистиллированной воды и приливать к 950 см³ кипящей дистиллированной воды. Приготовленный реактив консервировать добавлением 1,25 г салициловой кислоты или 1-2 см хлороформа.

8. Выполнение анализа

В коническую колбу с притертой пробкой вносят 10 см 2,0 %-ого раствора йодистого калия, 20 см³ 1,0Н раствора серной кислоты и 200-250 см³ исследуемой воды.

Пользуясь бюреткой, титруют 0,005Н раствором серноватистокислового натрия до соломенно-желтой окраски раствора, прибавляют 2см³ крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Фиксируют объем раствора серноватистокислового натрия, пошедшего на титрование, и записывают полученный результат. Проводят не менее двух параллельных титрований.

Параллельно проводят холостой опыт на дистиллированной воде для обнаружения возможного загрязнения реактивов. Для этого к 200 см³ дистиллированной воды прибавляют 10 см³ раствора КУ, 20 см³ серной кислоты и 2 см³ крахмала. При появлении синей окраски титруют 0,005Н раствором серноватистокислового натрия до обесцвечивания.

9. Проверка приемлемости результатов титрования

Проверку осуществляют при каждом анализе отобранной пробы по величине разницы между двух результатов параллельных титрований. Результаты признаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{A_1 - A_2}{\bar{A}} \cdot 100 \leq d_a \quad \text{В.1}$$

где: A_1 и A_2 – объем раствора серноватистокислового натрия, пошедший на титрование аликвоты пробы, см³;

\bar{A} – среднее арифметическое значение результатов титрования, см³;

d_a – норматив, %, $d_a=2$ %.

10. Вычисление результатов измерений

Содержание озона (C , г/м³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(\bar{A} - \bar{B}) \cdot N \cdot 24 \cdot 1000}{V} \quad \text{В.2}$$

где \bar{A} – средний объем раствора серноватистокислового натрия, пошедшего на титрование пробы, см³

\bar{B} – средний объем раствора серноватистокислового натрия, пошедшего на титрование холостой пробы, см³

N – нормальность молярной концентрации эквивалента раствора серноватистокислового натрия, моль/см³

24 – масса озона, соответствующая 1 см³ 1Н раствора серноватистокислового натрия, мг/моль

V – объем аликвоты пробы, взятой для титрования, см³.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения округляется до 2-х значащих цифр и записывается в виде:

$$(C \pm 0,05C) \text{ г/дм}^3 \quad \text{В.3}$$

**МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
ОБЩЕГО УГЛЕРОДА**

1. Оборудование и реактивы:

- Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74
- Цилиндр мерный 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74
- Весы лабораторные электронные «МВ210-А» (рег. № 26554-04)
- Воронка ВФ-1-40-ПОР10-ТСХ ГОСТ 25336-82
- Мешалка ММ-5 ТУ25-11-834-80
- Калий фталевокислый кислый (бифталат калия), ГСО 2216-81
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Система очистки воды Prodeion, массовая концентрация общего углерода на выходе не более 5 мкг/дм³

1. Приготовление растворов массовой концентрацией общего углерода

Для приготовления основного раствора с массовой концентрации углерода 1000 мкг/дм³ предварительно высушенный (в течение 3 ч. при 105 °С) калия фталевокислого ГСО 2216-81 взвесить навеску 2,12 мг и перенести ее в мерную колбу объемом 1000 см³. Добавить приблизительно 1500 см³ чистой воды, пропущенную через систему очистки воды. Установить колбу на магнитную мешалку, и перемешивать содержимое до полного растворения навески. После полного растворения навески наполнить колбу чистой водой (до отметки).

Расчет объема основного раствора и объема дистиллированной воды, необходимых для получения раствора с требуемой концентрацией общего углерода производится по формуле 1

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_k} \quad 1)$$

где C_0 – расчетное значение массовой доли общего углерода в основном растворе, мкг/дм³

V_0 – объем основного раствора, использованный для приготовления раствора, см³

V_k – общий объем приготовленного раствора, см³

3.2 При помощи мерного цилиндра переносят необходимый объем основного раствора в мерную колбу с притертой пробкой, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица А.1.

Номер раствора	Объем основного раствора, использованный для приготовления, V_0 , см ³	Общий объем приготовленного раствора, V_k , см ³	Значение массовой концентрации общего углерода (C_1), мкг/дм ³
1	500	1000	500
2	250	1000	250
3	100	1000	100
4	50	1000	50

«Нулевым раствором» является дистиллированная вода, пропущенная через систему очистки (с массовой концентрацией общего углерода на выходе не более 5 мкг/дм³).

Приготовленный раствор следует плотно закрыть и хранить в темном прохладном месте, срок годности – 1 недели. Относительная погрешность приготовленных растворов не превышает ±5 %.

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		

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