

**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»



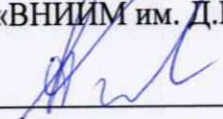
А.Н. Пронин

«11» февраля 2021 г

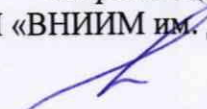
Государственная система обеспечения единства измерений

**АНАЛИЗАТОРЫ ХЛОРА CLORA, CLORA 2XP
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-1958-2016
с изменением №1**

И.о. руководителя отдела
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


_____ А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


_____ А.Б. Копыльцова

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы хлора модели CLORA, CLORA 2XP, изготавливаемых фирмой «X-Ray Optical Systems, Inc.», США, зарегистрированных в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под номером 65146-16 (далее анализаторы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками – 1 год.

Настоящая методика поверки должна обеспечивать для поверяемого средства измерений прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрией ГЭТ 208.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки - прямое **измерение** поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

Примечания:

1) При пользовании настоящей методикой поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2) Методикой поверки не предусмотрена возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов и (или) отдельных автономных блоков из состава средства измерений, для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

(Введено дополнительно, изм. № 1)

1 Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1

№ п/п	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения при	
			первичной поверке	периодической поверке
1	Внешний осмотр	7.1	Да	Да
2	Опробование	7.2	Да	Да
3	Проверка соответствия ПО	7.3	Да	Да
4	Определение относительной погрешности измерений массовой доли хлора	7.4	Да	Да

1.2. Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

(Введено дополнительно, изм. № 1)

2 Требования к условиям проведения поверки

2.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С 20 ± 5
- относительная влажность окружающей среды, % не более 80
- атмосферное давление, кПа от 84 до 106

(Измененная редакция, изм. № 1)

3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 К работе с анализаторами и проведению поверки допускаются поверители, ознакомленные с руководством по эксплуатации поверяемого анализатора и инструкции по применению СО, имеющие квалификацию не ниже инженера и прошедшие инструктаж по технике безопасности. Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих прибор (под контролем поверителя).

(Измененная редакция, изм. № 1)

4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Тип СО	Номер СО	Наименование СО	Аттестованное значение СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности, при P = 0,95, %
1	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти	10150-2012	ХОН-ПА(0)	<1 млн ⁻¹	-
2			ХОН-ПА(2)	2-4 млн ⁻¹	± 13
3			ХОН-ПА(5)	5-7 млн ⁻¹	± 13
4			ХОН-ПА(10)	8-10 млн ⁻¹	± 13
5			ХОН-ПА (30)	27-33 млн ⁻¹	± 13
6			ХОН-ПА (50)	45-55 млн ⁻¹	± 13
7	СО содержания хлорорганических соединений	8860-2007	ХО-0,4-ЭК	0,3-0,5 мкг/г	± 20
8		8861-2007	ХО-13-ЭК	12-14 мкг/г	± 6
9		8862-2007	ХО-130-ЭК	120-140 мкг/г	± 1,5
10	Со массовой доли хлорорганических соединений в нефти	10741-2016	ХН-ПА(0)	<1 млн ⁻¹	-
11			ХН-ПА(0,25 - 0,5)	0,2-0,5 млн ⁻¹	± 1
12			ХН-ПА(1)	0,8-1,2 млн ⁻¹	± 1
13			ХН-ПА(2)	1,5-2,5 млн ⁻¹	± 1
14			ХН-ПА (5)	4-6 млн ⁻¹	± 1
15			ХН-ПА (10)	8-14 млн ⁻¹	± 1
16			ХН-ПА (20)	14-22 млн ⁻¹	± 1
17			ХН-ПА (25)	22-28 млн ⁻¹	± 1
18			ХН-ПА (50)	45-55 млн ⁻¹	± 1
19			ХН-ПА (100)	80-140 млн ⁻¹	± 1
20			ХН-ПА (200)	170-200 млн ⁻¹	± 1
21	СО состава	11533-2020	ХлБ-ВНИИМ	Массовая доля	

	хлорбензола			основного вещества (хлорбензола), %, 99,30-99,99	относительная расширенная неопределенность 0,2
22	СО состава тетрахлорэтлена	7212-95	ОИ-ЭК	Массовая доля основного вещества (тетрахлорэтил ен), %, 99,0-100,0	Абсолютная погрешность $\pm 0,5$

П. 21 (Измененная редакция, изм. № 1)

4.2. Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83 или Изооктан без хлора и серы (БХС) «химически чистый», ТУ 2631-082-44493179-02 с изм. 1;

4.3. Средства измерений условий окружающей среды.

4.4. Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице, но допущенных к применению в РФ в установленном порядке, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

4.5. Все средства поверки должны иметь действующие знаки поверки, а стандартные образцы – действующие паспорта.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

5.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации на анализаторы.

6 Внешний осмотр средства измерений

6.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие анализаторов следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность;
 - исправность органов управления;
 - четкость надписей на лицевой панели.
 - маркировка должна соответствовать требованиям эксплуатационной документации.
 - знак утверждения типа должен быть нанесен на табличку на корпусе анализатора методом наклейки и на титульный лист руководства по эксплуатации типографским методом.
 - заводской номер анализатора должен быть нанесен в виде цифро-буквенного обозначения, состоящего из арабских цифр и букв латинского алфавита, печатным способом на шильдик, находящийся на задней панели анализатора.
- Анализаторы считают выдержавшими внешний осмотр, если они соответствуют указанным выше требованиям.

(Измененная редакция, изм. № 1)

7 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

7.1 Установка и подготовка анализатора к работе осуществляется в соответствии с эксплуатационной документацией (ЭД).

7.2 Включить кнопку питания анализатора и проверить, что анализатор проходит режим самодиагностики.

7.3 Перед проведением поверки анализатор следует прогреть не менее 2-х часов.

7.4 Проверяют наличие в паспорте сведений о диапазоне измерений поверяемого анализатора и выбирают соответствующие диапазону поверяемого анализатора стандартные образцы и/или контрольные растворы.

7.5 При необходимости готовят контрольные растворы хлоридов на основе СО состава хлорсодержащих веществ в соответствии с Приложением 2.

(Измененная редакция, изм. № 1)

7.5 СО и/или контрольные растворы выбираются в соответствии с диапазоном измерений конкретного поверяемого анализатора, указанном в паспорте на СИ.

8 Проверка программного обеспечения средства измерений

8.1 Проверка программного обеспечения (ПО) анализаторов заключается в определении номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Вывод номера версии на экран прибора осуществляется путем включения анализатора. Копия экрана «Warming Up» с указанием версии ПО (S/W Rev. 7.7.3) для модели CLORA 2XP показана на рисунке 3.

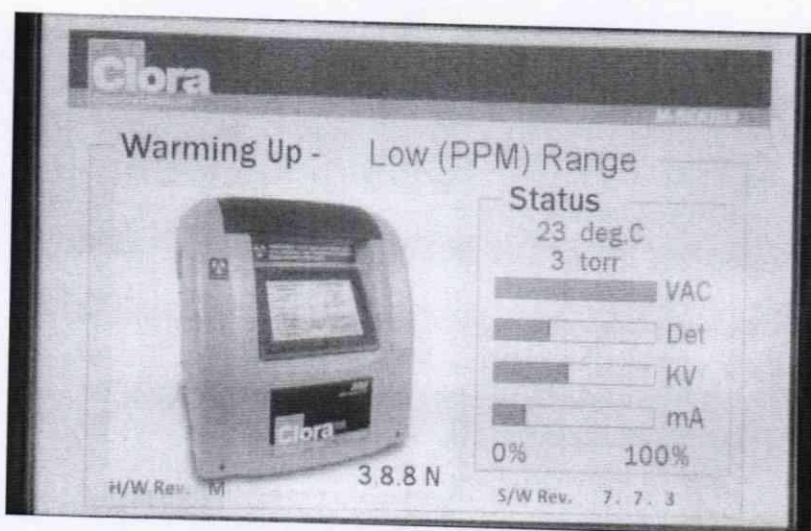


Рисунок 3. Внешний вид экрана «Warming Up» после включения на стадии прогрева анализатора

8.2 Результат проверки ПО считают положительным, если идентификационные данные соответствуют указанным в Описании типа анализаторов

(Измененная редакция, изм. № 1)

9 Определение метрологических характеристик средства измерений

9.1 Определение относительной погрешности анализатора проводится с помощью стандартных образцов, указанных в таблице 2 и/или контрольных растворов, указанных в Приложении 2. Для поверки анализаторов с диапазоном измерений от 0,2 до 50 мг/кг используют не менее одного СО или КР в каждом поддиапазоне измерений анализатора; для анализаторов с диапазоном измерений от 50 до 3 000 мг/кг рекомендуемые точки поверки: 100, 1 000 и 2 500 мг/кг; для анализаторов с диапазоном измерений от 3 000 до 20 000 мг/кг рекомендуемые точки поверки: 5 000, 10 000 и 20 000 мг/кг, для анализаторов с диапазоном измерений от 3 000 до 40 000 мг/кг рекомендуемые точки поверки: 5 000, 20 000 и 40 000 мг/кг.

9.2. Порядок проведения поверки

- прогреть анализатор, после прогрева на сенсорной панели будет отображаться «READY TO MEASURE»;

- нажать кнопку «More» для отображения экрана «Measurement Options» и убедиться что количество циклов измерений равно 1, время измерения 300 секунд;

- нажать кнопку «LOAD MEASURE» и на сенсорном табло будет отображаться «PLEASE LOAD SAMPLE» (загрузите пробу);

- поместить в измерительную камеру анализатора кювету с СО или контрольным раствором (Приложение 2) и нажать кнопку «MEASURE». После выполнения измерения на сенсорном экране анализатора будет отображаться результат измерения массовой доли хлора X_n в ppm¹;

- нажать клавишу «REMEASURE» для проведения следующего цикла измерений.

- повторить данные операции для остальных СО или контрольных растворов.

9.3 Проводят по два единичных измерения для каждого СО или КР.

10 Расчет относительной погрешности средства измерений

10.1 Вычисляют относительную погрешность анализатора для каждого единичного измерения по формуле (1):

$$\delta_i = \frac{|C_{амм} - C_i|}{C_{амм}} \times 100\% \quad (1)$$

где: C_i - i -ый результат измерения массовой доли хлора;

$C_{амм}$ - действительное значение массовой доли хлора, рассчитанное по Приложению 2 или указанное в паспорте на СО.

10.2 Анализатор считается выдержавшим поверку, если относительная погрешность для результата каждого единичного измерения каждого ГСО или КР не превышает значений, указанных в Таблице 3.

Таблица 3

Наименование характеристики	Значение характеристики
Пределы допускаемой относительной погрешности анализатора, %, в поддиапазонах измерений:	
от 0,2 до 1 мг/кг (млн ⁻¹)	± 40
свыше 1 до 2 мг/кг (млн ⁻¹)	± 30
свыше 2 до 5 мг/кг (млн ⁻¹)	± 20
свыше 5 до 50 мг/кг (млн ⁻¹)	± 10
свыше 50 мг/кг (млн ⁻¹)	± 5

(Измененная редакция, изм. № 1)

11 Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки. Рекомендуемая форма протокола поверки приведена в приложении В.

11.2 Анализаторы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признают годными к применению. При отрицательных результатах анализаторы не допускают к применению.

11.3 Результаты поверки средств измерений подтверждаются сведениями о результатах поверки средств измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, на средство измерений наносится знак поверки, и (или) выдается свидетельство о поверке средства измерений, и (или) в паспорт средства измерений вносится запись о проведенной поверке, заверяемая подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки, или выдается извещение о непригодности к применению средства измерений.

(измененная редакция, изм. № 1)

¹ 1 ppm = 1 мг/кг = 1 мкг/г = 1 млн⁻¹ = 0,0001 %

**ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ
анализатор хлора CLORA**

Модель _____
Зав.№ _____
Принадлежит _____
ИНН владельца _____
Дата выпуска _____
Дата поверки _____

Условия поверки:
температура окружающего воздуха _____ °С;
относительная влажность _____ %.
Наименование документа, по которому проводилась
поверка _____
рег. №№ стандартных образцов, использованных при поверке и срок
их годности _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____
2. Результаты проверки ПО _____
3. Результаты определения относительной погрешности анализатора _____

№ СО/КР	Аттестованное значение массовой доли хлора, ppm (мг/кг, мкг/г, млн ⁻¹)	Результаты измерений массовой доли хлора, ppm (мг/кг, мкг/г, млн ⁻¹)	Относительная погрешность измерений массовой доли хлора, %	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)

3. Проверка диапазона измерений массовой доли хлора
Диапазон измерений _____ (Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-))
Результат поверки: _____
Поверитель: _____
Дата _____ (подпись)

Методика приготовления контрольных растворов хлора

Для приготовления контрольных растворов используют стандартные образцы хлорбензола, приведенные в таблице 2, или других хлорсодержащих соединений: тетрахлорэтилена, или 1,2-дихлорэтана или тетрахлорметана (четырёххлористый углерод) и растворитель по п. 4.2.

Используют следующие оборудование, посуду и материалы:

- Весы аналитические, специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- Колбы мерные 2-ого класса точности вместимостью 100, 500 см³ по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки 2-ого класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.
- Термометр ртутный по ГОСТ 28298-90.

Приготовление контрольных растворов проводят при температуре от 15 до 25 °С.

Приготовление раствора 0Cl с массовой долей хлора 20 000 или 40 000 мг/кг: навеску СО в соответствии с таблицей А1 растворяют в колбе с притертой пробкой в небольшом количестве изооктана и доводят массу раствора до 50 г. Навеску СО фиксируют с точностью до 0,0001 г, массу получившегося раствора – с точностью до 0,001 г. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Таблица А1

Наименование и химическая формула хлорорганического соединения	Молекулярная масса стандартного вещества, М _{св} а.е.м	Число атомов хлора в молекуле стандартного вещества, n	Примерная масса навески стандартного вещества m _{св} г	
			для раствора 40 000 мг/кг	для раствора 20 000 мг/кг
Хлорбензол, C ₆ H ₅ Cl	112,56	1	6,82	3,41
1,2,4-трихлорбензол C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	3	3,50	1,75
Трихлорэтилен, C ₂ HCl ₃	131,39	3	2,54	1,27
Тетрахлорэтилен, C ₂ Cl ₄	165,83	4	2,41	1,21
1,2-дихлорэтан, C ₂ H ₄ Cl ₂	98,96	2	2,89	1,45
Тетрахлорметан, CCl ₄	153,82	4	2,23	1,12

Точное значение массовой доли хлора в приготовленном растворе рассчитывают по формуле 1.

$$C_{oCl} = \frac{C_{oc} \cdot n \cdot 35.45 \cdot 10000 \cdot m_{ov}}{m_{p-ra} \cdot M_{ov}} \quad (1)$$

Где:

C_{ов} – массовая доля основного вещества в конкретном экземпляре стандартного вещества согласно паспорту СО, %;

m_{p-ra} – масса раствора, г.

Контрольные растворы с массовой долей хлора 10 000, 5 000, 2 500, 1 000 и 500 мг/кг готовят из контрольного раствора с концентрацией 20 000 мг/кг (обозначен в таблице как 0Cl), доводя массу раствора приблизительно до 100 г. Примерные массы навески контрольного раствора 0Cl приведены в таблице А2.

Таблица А2

Примерная навеска КР, г	Примерное значение массовой доли хлора, мг/кг	Индекс приготовленного контрольного раствора
ОС1 50,0	10 000	1С1
ОС1 25,0	5 000	2С1
2С1 50,0	2 500	3С1
1С1 10,0	1 000	4С1
1С1 5,0	500	5 С1

Точное значение массовой доли хлора в приготовленных растворах рассчитывают по формуле 2.

$$C_{XCl} = \frac{C_{ирCl} \cdot m_{ирCl}}{M} \quad (2)$$

Где:

C_{XCl} – массовая доля хлора в X-ом контрольном растворе, мг/кг;

$C_{ирCl}$ – массовая доля хлора в исходном контрольном растворе, мг/кг;

$m_{ирCl}$ – масса навески исходного раствора хлора, г.

M – масса приготовленного раствора хлора, г.

Контрольные растворы с массовой долей хлора менее 1 000 мг/кг могут быть приготовлены из контрольного раствора 4С1 разбавлением изооктаном по объему.

При использовании средств измерения, СО и реактивов, указанных в п.1 настоящего приложения, относительная погрешность контрольных растворов с массовой долей хлора 10 000, 5 000, 2 500 и 1 000 мг/кг, приготовленных по данной методике, не превышает 2,5 %, контрольных растворов с массовой долей хлора менее 1 000 мг/кг – 4,0 %.

(Измененная редакция, изм. № 1)