

УТВЕРЖДАЮ



**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"**

Н.В. Иванникова

" апреля 2019 г.

**Анализаторы жидкости промышленные
Liquiline System CA80SI и Liquiline System CA80HA**

Методика поверки

МП 205-06-2019

**Москва
2019 г.**

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы жидкости промышленные Liquiline System CA80SI и Liquiline System CA80HA фирмы "Endress+Hauser Conducta GmbH+Co.KG", Германия, (далее – анализаторы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта инструкции
1 Внешний осмотр	6.1
2 Опробование	6.2
3 Определение метрологических характеристик	6.3
- определение абсолютной погрешности измерений pH	ГОСТ Р 8.857-2013, п. 9.3
- определение абсолютной погрешности измерений ОВП	6.3.1
- определение приведенной и относительной погрешности измерений содержания растворенного кислорода	6.3.2
- определение приведенной и относительной погрешности измерений УЭП	ГОСТ Р 8.722-2010, эталонные растворы удельной электрической проводимости 2-го разряда, Приказ Росстандарта от 27.12.2018 г. № 2771
- определение приведенной погрешности измерений массовой концентрации ХПК, ООУ и нитратов	6.3.3
- определение погрешности измерений мутности по формазину	6.3.4.1
- определение погрешности измерений массовой концентрации взвешенных частиц по каолину	6.3.4.2
- определение приведенной и относительной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора	6.3.5
- определение приведенной и относительной погрешности измерений массовой концентрации диоксида кремния	6.3.6
- определение приведенной и относительной погрешности измерений массовой концентрации карбоната кальция	6.3.7

При поверке анализаторов жидкости промышленных Liquiline System CA80SI и Liquiline System CA80HA, имеющих несколько моделей и датчиков, входящих в комплект поставки, допускается проводить:

- первичную поверку моделей и датчиков, входящих в комплект поставки;
- периодическую поверку тех моделей и датчиков и в тех диапазонах, в которых анализатор эксплуатируется, на основании письменного заявления владельца СИ.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют:

- буферные растворы – рабочие эталоны pH 2-го разряда по ГОСТ 8.120-2014 (готовят из стандарт-титров по ТУ 2642-001-42218836-96);

- буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда (298,0 мВ, 605 мВ), приготавливаемые из стандарт-титров СТ-ОВП-01 (рег. № 61364-15);
- эталонные растворы удельной электрической проводимости 2-ого разряда (ГОСТ Р 8.722-2010) с относительной погрешностью не более $\pm 1\%$;
- ГСО 10531-2014 состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-1);
- ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия), массовая доля бифталата калия от 99,95 % до 100,00 %. границы абсолютной погрешности ($P=0,95$) аттестованного значения не более $\pm 0,03\%$;
- ГСО 7271-96 мутности (формазиновая суспензия), значение мутности от 3800 до 4200 ЕМФ, границы относительной погрешности $\pm 2\%$ ($P=0,95$);
- ГСО 6541-92 массовой доли нерастворимых веществ каолина в твердой основе МНВ-20, аттестованное значение от 3,4 до 4,5 %, границы относительной погрешности $\pm 4\%$ ($P=0,95$);
- ГСО 7863-2000 массовой концентрации азота в растворе нитрата калия от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1\%$;
- ГСО 9729-2010 состава растворов ионов кремния, массовая концентрация от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1\%$ ($P=0,95$);
- ГСО 7682-99 состава ионов кальция, массовая концентрация 1 г/дм³, относительная погрешность $\pm 1\%$ ($P=0,95$);
- ГСО 6696-93 состава водных растворов нитрат-ионов с содержанием NO³ - 1 мг/см³;
- гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76;
- колбы мерные 2-2000-2, 2-1000-2, 2-500-2, 2-300-2 2-250-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74;
- пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2- 5, 1-2-10, 1- 2-20, 1-2-25, 1-2-50, 1- 2-100 по ГОСТ 29169-91;
- термометр ртутный стеклянный лабораторный типа ТЛ-4, класс 1, ГОСТ 27544-87;
- барометр-анероид БАММ-1, диапазон измерений от 80 до 160 кПа, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,2$ кПа;
- водяной термостат с диапазоном регулирования температуры от 0 до 100 °С, допускаемая погрешность установления температуры контролируемой среды в пределах $\pm 0,2$ °С;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- натрий сернистокислый, квалификация "ч.д.а." по ГОСТ 195-77;
- аргон, сорт высший по ГОСТ 10157-2016;
- стакан вместимостью 250 см³ по ГОСТ 1770-74;
- мешалка магнитная ММ-5 по ТУ 25-11.834-80;
- бутылка вместимостью 1,0–2,0 л с пенопластовой, корковой или резиновой пробкой с отверстиями.

2.2 Допускается применение других средств измерений и оборудования с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

Все используемые средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, стандартные образцы – действующие паспорта.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в технической документации на анализаторы.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- | | |
|---------------------------------------|----------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | от 15 до 25 |
| - относительная влажность, % | от 20 до 95 |
| - атмосферное давление, кПа | от 85 до 106,7 |

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

- 1) анализаторы подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации;
- 2) подготавливают к работе средства поверки в соответствии с их технической документацией;
- 3) ГСО-ПГС в баллонах выдерживают в помещении, где проводят поверку, в течение 24 часов;
- 4) пригодность газовых смесей в баллонах под давлением и стандартных образцов состава растворов подтверждают паспортами на них;
- 5) посуду перед приготовлением растворов промывают хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают.
- 6) приготавливают контрольные растворы в соответствии с Приложением и соответствующими разделами настоящей методики.
- 7) для приготовления контрольных растворов используют свежeproкипяченную охлажденную дистиллированную воду или бидистиллированную воду по ГОСТ 4517-87 (разд. 2.39). При необходимости воду подготавливают в соответствии с инструкцией по применению ГСО или стандарт-титров.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности анализатора технической документации;
- надежность крепления соединительных элементов;
- четкость надписей на лицевой панели.

6.2 Опробование

6.2.1 При опробовании проверяют возможность задания режимных параметров анализатора в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и прохождение процедуры диагностики состояния прибора.

6.3 Определение метрологических характеристик

Приведенную δ_{np} , относительную δ и абсолютную Δ погрешности измерений массовой концентрации анализируемых веществ в контрольных растворах рассчитывают по следующим формулам

$$\delta_{np} = \frac{C - C_0}{C_n - C_g} \cdot 100, \quad (1)$$

или

$$\delta_{np} = \frac{C - C_0}{C_s} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\delta = \frac{C - C_0}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\Delta = C - C_0, \quad (4)$$

где C, C_0 – показание анализатора и действительное значение массовой концентрации, анализируемого вещества, соответственно, мг/дм³;

C_n, C_s – значения массовой концентрации анализируемого вещества, соответствующие началу и концу диапазона (поддиапазона измерений), мг/дм³.

6.3.1 Определение абсолютной погрешности измерений ОВП

6.3.1.1 Абсолютную погрешность измерений ОВП определяют в 2-х точках диапазона измерений. Для измерений используют буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда по ГОСТ 8.639-2014 с номинальным значением 298,0 мВ, 605 мВ. Буферные растворы готовят по инструкции, входящей в комплект документации на стандарт-титры ОВП.

Помещают чувствительную часть сенсора поочередно в буферные растворы, приготовленные на основе стандарт-титров. Перед каждым погружением сенсор промывают в дистиллированной воде и высушивают. Измерения повторяют не менее трех раз для каждого буферного раствора.

6.3.1.2 Рассчитывают значения абсолютной погрешности (ΔEh , мВ) по формуле

$$\Delta Eh = Eh_{изм.} - Eh,$$

где $Eh_{изм.}$ – среднее арифметическое измеренных значений ОВП i -того буферного раствора, мВ;

Eh – номинальное значение ОВП буферного раствора, мВ.

Полученные значения абсолютной погрешности не должны превышать ± 5 мВ.

6.3.2 Определение приведенной и относительной погрешности измерений массовой концентрации растворенного кислорода.

6.3.2.1 Погрешность анализатора определяют сравнением измеренного значения массовой концентрации (мг/дм³) кислорода в поверочном растворе и её действительного значения.

6.3.2.2 Готовят раствор с "нулевым" содержанием кислорода барботированием аргона через дистиллированную воду в течение 30 минут или растворением 125 мг натрия сернистокислого в 1000 мл дистиллированной воды при температуре 20 °С, бутылку с приготовленным раствором закрывают пробкой и выдерживают не менее 1 часа.

6.3.2.3 Извлекают осторожно датчик из проточной камеры или другого внутреннего устройства анализатора, помещают его в раствор с нулевым содержанием кислорода и выдерживают 20 мин. Регистрируют показания. Сенсор оставляют в "нулевом" растворе до следующей операции поверки.

6.3.2.4 Проводят измерения массовой концентрации (мг/дм³) кислорода в поверочных растворах. Схема установки приведена в приложении 1.

Поверочные растворы готовят непосредственно перед измерениями, начиная с меньшей концентрации. Перечень ГСО-ПГС кислорода в азоте, используемых для приготовления поверочных растворов, приведен в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации кислорода, мг/дм ³	Номинальное значение и допускаемое отклонение от номинального значения объемной доли кислорода в ГСО-ПГС, применяемых для приготовления поверочных растворов, %				ГСО
	"Нулевой" раствор	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3	
0 – 20	раствор Na ₂ SO ₃ или аргон	5,0 ± 0,25	20,0 ± 2,0	40,0 ± 2,0	10531-2014 ГОСТ 10157-2016

Сосуд вместимостью не менее 1 л, заполненный дистиллированной водой, помещают в термостат с установленной температурой (20,0 ± 0,2) °С.

Электрохимический датчик погружают в сосуд с термостатированной дистиллированной водой, туда же помещают капиллярную трубку, соединенную с редуктором баллона с ГСО-ПГС. Открывают вентиль баллона с ГСО-ПГС при закрытом редукторе. Плавно открывая вентиль редуктора, подают ПГС при помощи капилляра к мембране датчика. Барботируют ГСО-ПГС не менее 30 мин. Насыщение раствора контролируют по стабилизации показаний анализатора в процессе измерений. Приготавливают не менее трех поверочных растворов с различным содержанием растворенного кислорода.

6.3.2.5 Действительное значение массовой концентрации кислорода (C_0) в дистиллированной воде, насыщенной ГСО-ПГС при температуре t (°С), в (мг/дм³), рассчитывают по формуле

$$C_0 = S_t \cdot C_n \cdot \frac{P}{20,90 \cdot 760},$$

где S_t – массовая концентрация кислорода растворенного в дистиллированной воде, насыщенной атмосферным воздухом при температуре t (°С) и давлении 760 мм рт. ст., мг/дм³, (Приложение 2);

C_n – объемная доля кислорода в соответствии с паспортом ГСО-ПГС, %;

P – атмосферное давление, мм рт. ст.

6.3.2.6 Приведенную погрешность анализатора, $\delta_{пр}$, %, рассчитывают по формуле (1).

6.3.2.7 Относительную погрешность измерений анализатора, δ , %, рассчитывают по формуле (3).

6.3.2.8 Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если полученные значения приведенной и относительной не превышают ±3 %, в диапазонах, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой приведенной погрешности, %: - датчики COS22D, COS22E, COS51D, COS51E, COS61D, COS61E, COS81D, COS81E	в диапазоне измерений от 0,01 до 2 мг/дм ³
Пределы допускаемой относительной погрешности, %: - датчик COS22D, COS22E, COS51D, COS51E, COS61D, COS61E, COS81D, COS81E	±3 в диапазоне измерений от 2 до 20 мг/дм ³

6.3.3 Определение погрешности измерений массовой концентрации химического потребления кислорода (ХПК), ООУ и нитратов.

6.3.3.1 Приведенную погрешность измерений массовой концентрации химического потребления кислорода (ХПК) и общего органического углерода (ООУ) определяют с использованием контрольных растворов бифталата калия, приготовленных по методике, приведенной в Приложении 3.

В ёмкость с контрольным раствором погружают датчик. Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

Приведенную погрешность рассчитывают по формуле (1).

Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если полученные значения приведенной погрешности не превышают ±2 %, в диапазонах, приведенных в таблице 4.

Таблица 4

Датчики	Массовая концентрация ООУ, мг/дм ³	Массовая концентрация ХПК, мг/дм ³
CAS51D-**C1, размер кюветы 40 мм	от 0,06 до 30	от 0,15 до 75
CAS51D-**C2, размер кюветы 8 мм	от 0,4 до 150	от 1 до 370
CAS51D-**C3, размер кюветы 2 мм	от 2 до 410	от 5 до 1000

6.3.3.2 Определение абсолютной и приведенной погрешности измерений массовой концентрации нитратного азота.

Абсолютную и приведенную погрешность определяют, анализируя контрольные растворы нитрат-ионов в пересчете на азот, приготовленные в соответствии с таблицей 4.

Для приготовления растворов применяют деминерализованную воду или воду, приготовленную по ГОСТ Р 52501-2005, контролируя, остаточное содержание нитратов.

Таблица 4 - Приготовление контрольных растворов нитратного азота

Номер приготавливаемого контрольного раствора	Значение массовой концентрации нитратного азота в приготавливаемом растворе, мг/дм ³	Значение массовой концентрации нитратного азота в исходном растворе, мг/дм ³	Объем отбираемого исходного раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, используемой для разбавления, см ³
1	45	1000 (ГСО 7863-2000)	90	2000
2	18	45 (р-р № 1)	800	2000
3	4,5	18 (р-р № 2)	500	2000
4	0,9	4,5 (р-р № 3)	200	2000
5	0,45	4,5 (р-р № 2)	200	2000

В мерную колбу в соответствии с таблицей 8 переносят необходимый объем исходного раствора, доводят до метки очищенной водой, тщательно перемешивают.

Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Абсолютную погрешность анализатора, Δ , мг/дм³, рассчитывают по формуле (4).

Приведенную погрешность измерений, δ , %, рассчитывают по формуле (1).

Анализаторы считаются выдержавшими испытания, если полученные значения абсолютной и приведенной погрешности не превышают значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой погрешности измерений массовой концентрации нитратного азота: - абсолютной, мг/дм ³ датчик CAS51D-A2	$\pm 0,2$ в диапазоне от 0,1 до 10,0 мг/дм ³
датчик CAS51D-A1	$\pm 0,04$ в диапазоне от 0,01 до 2,00 мг/дм ³
- приведенной, %: датчик CAS51D-A2	± 2 в диапазоне св.10 до 50 мг/дм ³ включ.
датчик CAS51D-A1	± 2 в диапазоне св.2,0 до 20,0 мг/дм ³ включ.

6.3.4 Определение погрешности измерений мутности по формазину и массовой концентрации взвешенных частиц по каолину

6.3.4.1 Готовят контрольные формазинные суспензии из ГСО мутности № 7271-96 и дистиллированной воды в соответствии с инструкцией по применению ГСО мутности. Рекомендуется дистиллированную воду дополнительно очищать с помощью системы очистки воды.

Процедура приготовления формазинных суспензий приведена в таблице 15. Отбирают необходимый объем исходной суспензии, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Объем каждой контрольной суспензии должен быть не менее 900 - 1000 см³. Перед измерениями раствор суспензии необходимо взболтать. Измерения выполняют, начиная с меньших значений мутности.

Датчики последовательно погружают в контрольные суспензии формазина в порядке возрастания значения мутности. После стабилизации показаний для каждого раствора выполняют по три измерения в соответствии с руководством по эксплуатации. Показания регистрируют.

Таблица 6

Номер приготавливаемой суспензии	Значение мутности приготавливаемой суспензии, ЕМФ	Значение мутности исходной суспензии, ЕМФ	Объем отбираемой исходной суспензии, см ³	Вместимость мерной колбы, используемой для разбавления, см ³
1	3000	4000 (ГСО)	750	1000
2	1000	4000 (ГСО)	250	1000
3	300	3000 (р-р № 1)	100	1000
4	100	1000 (р-р № 2)	100	1000
5	30	300 (р-р № 3)	100	1000
6	10	1000 (р-р № 2)	10	1000
7	5	1000 (р-р № 2)	5	1000

(5) Значение приведенной погрешности (δ_n) измерений мутности рассчитывают по формуле

$$\delta_n = \frac{N - N_o}{N_n} \cdot 100 \quad (5)$$

Значение относительной погрешности (δ_i) измерений мутности вычисляют по формуле (6)

$$\delta_i = \frac{N - N_o}{N_o} \cdot 100 \quad (6)$$

где N_o, N – значение мутности раствора формазинной суспензии действительное и измеренное, соответственно, ЕМФ;

N_n – верхний предел диапазона измерений мутности, ЕМФ.

Анализаторы считаются выдержавшими испытания, если полученные значения приведенной и относительной погрешности не превышают $\pm 4\%$ в диапазонах, приведенных в таблице 7.

Таблица 7

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой приведенной погрешности, %: - датчики CUS51D, CUS52D, CUS50D	± 4 в диапазоне от 0 до 10 ЕМФ
Пределы допускаемой относительной погрешности, %: - датчики CUS51D, CUS52D, CUS50D	± 4 в диапазоне св. 10 до 4000 ЕМФ включ.

6.3.4.2 Определение погрешности измерений массовой концентрации взвешенных частиц по каолину.

Готовят контрольные суспензии каолина из ГСО 6541-92 и дистиллированной воды в соответствии с инструкцией по применению ГСО. Методика приготовления контрольных суспензий приведена в Приложении.

Перед поверкой очищают оптические компоненты (окошки) датчика с помощью воды и щетки. Помещают датчик в непрозрачный (черный) резервуар с контрольной суспензией под углом 45 градусов. В этом случае предотвращается образование пузырьков воздуха вокруг окон. Светодиоды датчика должны быть направлены к центру резервуара. Минимальное расстояние между датчиком и стенкой резервуара составляет 10 мм. Расстояние до дна резервуара должно быть максимально большим. Одновременно с этим, датчик необходимо погрузить на глубину не менее 10 мм. Датчик закрепляют в этом положении с помощью штатива. Для обеспечения однородности суспензии раствор непрерывно перемешивается при помощи магнитной мешалки.

Измерения выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализаторов.

6.3.4.3 Значение приведенной погрешности (δ_n) измерений массовой концентрации взвешенных частиц рассчитывают по формуле (2).

Значение относительной погрешности (δ_i) вычисляют по формуле (3).

Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если полученные значения приведенной и относительной погрешности не превышают $\pm 8\%$ в диапазонах, приведенных в таблице 8.

Таблица 8

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой приведенной погрешности измерений массовой концентрации взвешенных веществ, %	± 8 в диапазоне от 0 до 0,6 г/дм ³
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации взвешенных веществ по каолину, %: -датчики CUS51D, CUS50D	± 8 в диапазоне от 0,6 до 4 г/дм ³

6.3.5 Определение погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора анализаторами жидкости промышленными Liquiline System CA80SI и CA80HA с датчиками CCS142D, CCS51D

6.3.5.1 Приведенную и относительную погрешность измерений массовой концентрации свободного хлора определяют с использованием контрольных растворов гипохлорита натрия, приготовленных по методике, приведенной в Приложении 3, методом сравнения значения массовой концентрации контрольного раствора по показаниям анализатора и его действительного значения. Измерения выполняют не менее, чем в двух точках, соответствующих началу и концу поддиапазона измерений.

6.3.5.2 Проводят измерение массовой концентрации свободного хлора в контрольных растворах (Приложение 3) в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора.

В ёмкость с контрольным раствором погружают датчик. Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

Приведенную и относительную погрешность рассчитывают по формулам (1) и (3).

Анализаторы считаются выдержавшими испытания, если полученные значения приведенной и относительной погрешности не превышают значений, приведенных в таблице 9.

Таблица 9

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой приведенной погрешности измерений содержания свободного хлора, %:	
- датчик CCS142D-A	± 10 в диапазоне от 0,02 до 0,2 мг/дм ³
- датчик CCS142D-G	± 10 в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм ³
- датчик CCS51D 11 AD - датчик CCS51D 11 BF - датчик CCS51D 11 CJ	± 10 в диапазоне от 0 до 0,2 мг/дм ³
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений содержания свободного хлора, %	
- датчик CCS142D-A	± 10 в диапазоне св. 0,2 до 5 мг/дм ³ включ.
- датчик CCS142D-G	± 10 в диапазоне св. 0,5 до 5 мг/дм ³ включ. ± 5 в диапазоне св. 5 до 20 мг/дм ³ включ.

Наименование характеристики	Значение
- датчик CCS51D 11 AD	±10 в диапазоне св. 0,2 до 5 мг/дм ³ включ.
- датчик CCS51D 11 BF	±5 в диапазоне св. 5 до 20 мг/дм ³ включ.
- датчик CCS51D 11 CJ	±5 в диапазоне св. 5 до 200 мг/дм ³ включ.

6.3.6 Определение приведенной и относительной погрешности измерений массовой концентрации кремния в пересчете на SiO₂

Приведенную и относительную погрешность измерений массовой концентрации кремния в пересчете на SiO₂ определяют, анализируя контрольные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 10.

Растворы готовят разбавлением ГСО 9729-2010 в соответствии с инструкцией по его применению. Для приготовления растворов необходимо использовать пластиковую посуду и инструменты. Перед использованием посуду и инструменты необходимо промыть раствором молибдата и ультрачистой деионизированной водой, электропроводимость которой ≤ 0,55 мкС/см.

Для разбавления растворов 1-5 рекомендуется использовать ультра чистую деионизированную воду, для разбавления растворов 6-8 – воду с массовой концентрацией SiO₂ 0 мг/дм³, входящую в комплект поставки анализатора CA80 SI, код заказа CY80SI-AH+TA.

Таблица 10 - Приготовление контрольных растворов ионов кремния в пересчете на SiO₂

Номер приготавливаемого контрольного раствора	Значение массовой концентрации ионов кремния в пересчете на SiO ₂ в приготавливаемом растворе, мкг/дм ³	Значение массовой концентрации ионов кремния в пересчете на SiO ₂ в исходном растворе, мкг/дм ³	Объем отбираемого исходного раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, используемой для разбавления, см ³
1	160500	2140000 (ГСО 9729-2010)	15	200
2	4815	160500 (р-р №1)	30	1000
3	2407,5	160500 (р-р № 1)	15	1000
4	802,5	160500 (р-р № 1)	5	1000
5	160,5	160500 (р-р № 1)	1	1000
6	96,3	4815 (р-р № 2)	10	500
7	48,2	4815 (р-р № 2)	5	500
8	24,1	2407,5 (р-р № 3)	5	500

Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

Значение приведенной погрешности ($\delta_{пр}$, %) измерений массовой концентрации ионов кремния в пересчете на SiO₂ рассчитывают по формуле (1), относительной погрешности – по формуле 3.

Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если полученные значения приведенной погрешности не превышают ±5 %.

6.3.7 Определение приведенной погрешности измерений массовой концентрации карбоната кальция в воде (жесткости воды)

Приведенную и относительную погрешность измерений массовой концентрации карбоната кальция определяют, анализируя контрольные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 11.

Растворы готовят разбавлением ГСО 7682-99 в соответствии с инструкцией по его применению. Для разбавления следует использовать деионизированную воду с минимальным содержанием CaCO_3 , например, воду с массовой концентрацией CaCO_3 0 мг/дм³, входящую в комплект поставки анализатора СА80 НА, код заказа СУ80НА-22+ТА.

Таблица 11 - Приготовление контрольных растворов ионов кремния в пересчете на CaCO_3

Номер приготавливаемого контрольного раствора	Значение массовой концентрации ионов кальция в пересчете на CaCO_3 в приготавливаемом растворе, мг/дм ³	Значение массовой концентрации ионов кальция в пересчете на CaCO_3 в исходном растворе, мг/дм ³	Объем отбираемого исходного раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, используемой для разбавления, см ³
1	75	2500 (ГСО 7682-99)	15	200
2	50	2500 (ГСО 7682-99)	20	1000
3	20	2500 (ГСО 7682-99)	8	1000
4	10	2500 (ГСО 7682-99)	4	1000
5	5	2500 (ГСО 7682-99)	2	1000
6	1	50 (р-р № 2)	10	500

Измерения выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора.

Значение приведенной погрешности ($\delta_{пр.}\%$) измерений массовой концентрации ионов кальция в пересчете на CaCO_3 рассчитывают по формуле (1).

Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если полученные значения приведенной погрешности не превышают $\pm 3\%$.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 По результатам поверки оформляют протокол произвольной формы.

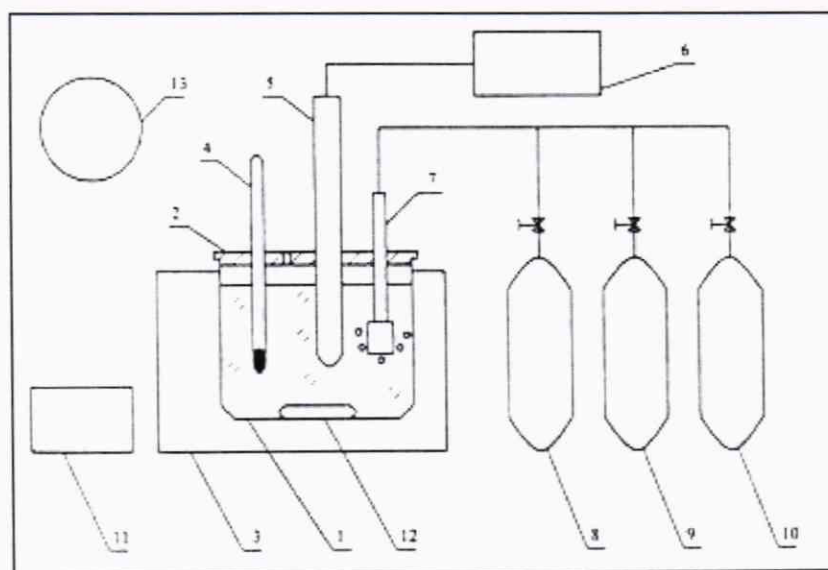
7.2 Анализаторы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признают годными к применению, делают соответствующую отметку в паспорте (при первичной поверке) и/или выдают свидетельство о поверке в соответствии с "Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке", утвержденном Приказом Минпромторга РФ № 1815 от 02.07.2015 г.

7.3 На анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с "Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке" (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

Начальник сектора , к.х.н.



О.Л. Рутенберг



- 1 - стакан;
- 2 - крышка;
- 3 - термостат;
- 4 - термометр;
- 5 - первичный преобразователь поверяемого анализатора;
- 6 - измерительный преобразователь анализатора;
- 7 - барботер;
- 8, 9, 10 - баллоны с ГСО-ПГС;
- 11 - магнитная мешалка;
- 12 - стержень магнитной мешалки; 13 барометр.

Рисунок 1. Схема подключения анализатора к установке

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

Таблица 2.1

Т, «С	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		10,49	10,47	10,45	10,42	10,40	10,38	10,36	10,33
14,0	10,31		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

3 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Приготовление контрольных растворов бифталата калия

3.1.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы:

- ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда
- весы аналитические, специального класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 210 г по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- колбы мерные 2-500-2, 2-300-2, 2-250-2, 2-200-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.1.2 Общие указания

Готовят воду, очищенную с помощью системы очистки воды. Измеряют остаточное содержание общего углерода.

Перед приготовлением контрольных растворов используемые реактивы, растворители, химическую посуду выдерживают в помещении, где будут готовить раствор, не менее 2 часов, посуду тщательно промывают с применением хромовой смеси, тщательно ополаскивают очищенной водой и высушивают.

Температура окружающего воздуха при приготовлении аттестованных смесей (20 ± 2) °С.

3.1.3 Приготовление растворов бифталата калия для поверки анализатора СА80 COD в диапазонах ХПК от 10 до 5000 мг $O_2/дм^3$ и от 40 до 20000 мг $O_2/дм^3$.

3.1.3.1 Приготовление раствора № 1 с массовой концентрацией 20000 мг $O_2/дм^3$.

В бюксе взвешивают $(8,5 \pm 0,01)$ г ГСО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) и количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Добавляют до $1/4$ колбы очищенной воды комнатной температуры, перемешивают до полного растворения, доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают.

Хранят в емкостях с притертой пробкой в защищенном от света месте, длительность хранения не более 15 дней.

3.1.3.2 Приготовление контрольных растворов

Контрольные растворы готовят в день применения в соответствии с таблицей 3.1.

Таблица 3.1

Номер приготавливаемого контрольного раствора	Массовая концентрация ХПК приготавливаемом растворе, мг $O_2/дм^3$	Исходный раствор	Объем исх. раствора, $см^3$	Объем готового раствора, $см^3$
Раствор № 2	12000	раствор № 1	300	500
Раствор № 3	4800	раствор № 2	200	500
Раствор № 4	2400	раствор № 3	250	500
Раствор № 5	960	раствор № 4	200	500
Раствор № 6	480	раствор № 5	250	500
Раствор № 7	96	раствор № 6	100	500
Раствор № 8	48	раствор № 7	250	500
Раствор № 9	24	раствор № 8	250	500

В мерную колбу в соответствии с таблицей 2 переносят необходимый объем исходного раствора, доводят до метки очищенной водой, тщательно перемешивают.

3.1.4 Приготовление растворов бифталата калия для поверки анализаторов жидкости промышленных Liquiline System CA80SI и CA80HA с датчиком CAS51D для измерений массовой концентрации общего углерода и ХПК.

3.1.4.1 Приготовление раствора № 1 с массовой концентрацией углерода 800 мг/дм³ и ХПК 2000 мг О₂/дм³.

3.1.4.2 В бюксе взвешивают (3,400 ± 0,002) г ГСО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) и количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 2000 см³. Добавляют до ¼ колбы очищенной воды комнатной температуры, перемешивают до полного растворения, доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают.

Хранят в емкостях с притертой пробкой в защищенном от света месте, длительность хранения не более 15 дней.

Массовую концентрацию ХПК и ООУ в растворе бифталата калия рассчитывают по формулам

$$\begin{aligned} \text{ХПК} &= 1.176 \cdot C_{\text{бифталата}}; \\ \text{ООУ} &= 0,4705 \cdot C_{\text{бифталата}}, \end{aligned}$$

где $C_{\text{бифталата}}$ - массовая концентрация бифталата калия.

3.1.4.3 Приготовление контрольных растворов

Контрольные растворы готовят в день применения в соответствии с таблицей 3.2.

Таблица 3.2 - Приготовление контрольных растворов

Контрольный раствор	Массовая концентрация		Исходный раствор	Объем исх. раствора, см ³	Объем готового раствора, см ³
	ООУ, мг/дм ³	ХПК, мг О ₂ /дм ³			
Раствор 2	400	1000	раствор 1	1000	2000
Раствор 3	200	500	раствор 1	500	2000
Раствор 4	120	300	раствор 1	300	2000
Раствор 5	40	100	Раствор 2	200	2000
Раствор 6	28	70	Раствор 1	70	2000
Раствор 7	12	30	Раствор 4	200	2000
Раствор 8	1,2	3	Раствор 7	200	2000

В мерную колбу в соответствии с таблицей 3.2 с помощью мерных колб и пипетки помещают исходный раствор, доводят до метки очищенной водой, тщательно перемешивают. Объем контрольного раствора, используемого для поверки, должен быть не менее 1 литра.

3.2 Приготовление контрольных суспензий каолина

Контрольные суспензии каолина готовят из ГСО 6541-92 и дистиллированной воды в соответствии с инструкцией по применению ГСО.

3.2.1 Приготовление контрольной суспензии с массовой концентрацией нерастворимых веществ каолина 4 г/дм³.

Помещают около 200 г ГСО 6541-92 в колбу вместимостью 2000 мл, добавляют воду, размешивают до полного растворения таблеток, аккуратно доводят объем суспензии дистиллированной водой до метки, перемешивают с помощью магнитной мешалки до получения однородной суспензии.

3.2.2 Значение массовой концентрации взвешенных частиц каолина в полученной суспензии рассчитывают по формуле (3-1)

$$N_0 = \frac{d \cdot m_0}{100 \cdot V_{2000}}, \quad (3-1)$$

где N_0 – значение массовой концентрации нерастворимых веществ каолина в суспензии, г/дм³;
 m_0 – действительное значение массы ГСО 6541-92, г;
 V_{2000} – вместимость колбы, см³, $V_{2000} = 2000$ см³;
 d – аттестованное значение массовой доли каолина в ГСО 6541-92 по паспорту, %.

3.2.3 Приготовление контрольной суспензии с массовой концентрацией нерастворимых веществ каолина 2 г/дм³.

Отбирают 500 мл суспензии, приготовленной по 3.2.1, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают с помощью магнитной мешалки до получения однородной суспензии.

Значение массовой концентрации взвешенных частиц каолина в полученной суспензии рассчитывают по формуле (3-2)

$$N_0 = \frac{N_0 \cdot V_{500}}{V_{1000}}, \quad (3-2)$$

где V_{500} – вместимость колбы, см³, $V_{500} = 500$ см³;
 V_{1000} – вместимость колбы, см³, $V_{1000} = 1000$ см³.

3.2.4 Приготовление контрольной суспензии с массовой концентрацией нерастворимых веществ каолина 0,6 г/дм³.

Отбирают 150 см³ суспензии, приготовленной по 3.2.1, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают с помощью магнитной мешалки до получения однородной суспензии.

Значение массовой концентрации взвешенных частиц каолина в полученной суспензии рассчитывают по формуле (3-3)

$$N_0 = \frac{N_0 \cdot V_{150}}{V_{1000}}, \quad (3-3)$$

где V_{150} – вместимость колбы, см³, $V_{150} = 150$ см³.

3.2.5 Приготовление контрольной суспензии с массовой концентрацией нерастворимых веществ каолина 0,4 г/дм³.

Отбирают 100 см³ суспензии, приготовленной по 3.2.1, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Контрольные растворы готовят непосредственно перед применением, не хранят.

$$N_0 = \frac{N_0 \cdot V_{100}}{V_{1000}}, \quad (3-4)$$

где V_{100} – вместимость колбы, см³, $V_{100} = 100$ см³.

3.3 Приготовление контрольных растворов гипохлорита натрия

3.3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы:

- гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76;
- колбы мерные 2-2000-2, 2-250-2, 2-200-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74;
- пипетки с одной отметкой 1-2-10, 1-2-20 по ГОСТ 29169-91;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
- бюретка вместимостью 50 см³ по ГОСТ 29251-91;
- калий йодистый по ГОСТ 4232-74;
- кислота серная по ГОСТ 4234-77;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76;
- раствор стандарт-титра натрий серноватистокислый (Na₂S₂O₃·5H₂O) с концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 н) по ГОСТ 27068-86;
- деионизированная вода.

3.3.2 Приготовление раствора А гипохлорита натрия

Раствор А гипохлорита натрия готовят и анализируют в соответствии с 3.4.2. ГОСТ 11086-76 "Гипохлорит натрия. Технические условия".

10 см³ раствора А переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 см³ раствора иодида калия, перемешивают, добавляют 20 см³ серной кислоты, вновь перемешивают, закрывают колбу крышкой и помещают в темное место.

Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором сернистокислого натрия до получения светло-желтой окраски, затем прибавляют 2-3 см³ крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора.

Массовую концентрацию свободного активного хлора в растворе А гипохлорита натрия (X_A , г/дм³) вычисляют по формуле

$$X_A = \frac{v_{cp} \cdot 0,003546 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10}, \quad (3-5)$$

где v_{cp} – среднее значение объемов раствора серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованных на титрование, см³,
0,003546 – масса свободного хлора, соответствующая 1 см³ раствора серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль/дм³.

3.3.3 Контрольные растворы гипохлорита натрия готовят методом последовательного разбавления раствора А деионизированной водой.

Объем раствора А, необходимый для приготовления контрольных растворов в диапазонах массовой концентрации от 0,02 до 0,5 мг/дм³ и от 0,05 до 20 мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$V_A = \frac{C_i \cdot 10^{-3} \cdot V_k}{X_A}, \quad (3.6)$$

где C_i – массовая концентрация свободного активного хлора в i -том контрольном растворе, мг/дм³;

V_k – объем отобранного раствора А, см³;

X_A – массовая концентрация свободного активного хлора в растворе А, определенная в соответствии с 2.1, г/дм³.