

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о. генерального директора

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

М.п. «17» декабря 2020 г.



ЗАМЕСТИТЕЛЬ
ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА
КРИВЦОВЕ. П.
ДОВЕРЕННОСТЬ №17
ОТ 26 ЯНВАРЯ 2020

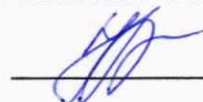
Государственная система обеспечения единства измерений

Анализаторы качества воды scan

Методика поверки

МП 2450-006-2020

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

 М. В. Беднова

Инженер 1 кат. научно-исследовательской
лаборатории госэталонов в области
физико – химических свойств жидкостей

 Н.Б. Мкртычян

г. Санкт-Петербург
2020 г.

Содержание

1. Операции поверки	3
2. Средства поверки	4
3. Требования безопасности	5
4. Условия поверки	5
5. Подготовка к поверке	5
6. Проведение поверки	5
7. Оформление результатов поверки	11
Приложение А	12
Приложение Б	13
Приложение В	14
Приложение Г	15

Настоящий документ устанавливает методику первичной и периодической поверки анализаторов качества воды scan, состоящих из первичных преобразователей модификаций chlори lyser, pH lyser/ redo lyser (pro), pH lyser redo lyser (eco), condu lyser, iscan, spectro lyser, soli lyser, oxilyser, ammo lyser и вторичных преобразователей модификации con lyte, con nest, con cube (далее – анализаторы).

Анализаторы подлежат первичной и периодической поверке. Допускается проведение поверки отдельных измерительных каналов в соответствии с заявлением владельца СИ, так как анализатор может быть комплектован первичными преобразователями (датчиками) в любых вариациях.

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.

1 Операции поверки

1.1 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. 6.1	Да	Да
2. Опробование	п. 6.3	Да	Да
3. Подтверждение соответствия программного обеспечения	п. 6.2	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик			
4.1 Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры	п. 6.4.1	Да	Да
4.2 Определение погрешности измерений УЭП	п. 6.4.2	Да	Да
4.3 Определение абсолютной погрешности канала измерений pH	п. 6.4.3	Да	Да
4.4 Определение абсолютной погрешности канала измерений ОВП	п. 6.4.4	Да	Да
4.5 Определение относительной погрешности канала измерений общего углерода	п. 6.4.5	Да	Да
4.6 Определение погрешности канала измерений мутности	п. 6.4.6	Да	Да
4.7 Определение относительной погрешности измерительного канала цветности (хром-кобальтовая шкала)	п. 6.4.7	Да	Да
4.8 Определение погрешности канала измерений ионов аммония	п. 6.4.8	Да	Да
4.9 Определение погрешности канала измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода	п. 6.4.9	Да	Да
4.10 Определение погрешности канала измерений ХПК, БПК	п. 6.4.10	Да	Да
4.11 Определение погрешности канала измерений массовой концентрации нитритов	п. 6.4.12	Да	Да

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		Первичной поверке	Периодической поверке
4.12 Определение погрешности канала измерений массовой концентрации нитратов	п. 6.4.13	Да	Да
4.13 Определение приведенной (к поддиапазону) погрешности измерений массовой концентрации свободного и общего остаточного хлора	п. 6.4.14	Да	Да

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

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки	Метрологические характеристики средства поверки
6.4.1	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300, рег. №61806-15	Диапазон измерений от -50°C до $199,99^{\circ}\text{C}$, предел абсолютной погрешности измерений $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$
6.4.2	Кондуктометр лабораторный КЛС-1, рег. № 46635-11	Диапазон измерений от $1 \cdot 10^{-4}$ См/м до 100 См/м Предел допускаемой относительной погрешности измерений 0,25%
6.4.3	Буферные растворы согласно ГОСТ 8.135-2004	Буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда, диапазон воспроизведений рН при температуре 25°C от 1,48 до 12,43, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,01$;
6.4.4	Стандарт-титры СТ-ОВП-01	Стандарт-титры СТ-ОВП-01 (рег. № 61364-15)
6.4.5	Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия)	ГСО 2216-81, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,030\%$
6.4.6	Стандартный образец мутности (формазинная суспензия)	ГСО 7271-96, пределы относительной погрешности $\pm 2\%$
6.4.7	Стандартный образец цветности (хром-кобальтовая шкала)	ГСО 7853-2000
6.4.8	Стандартный образец ионов аммония	ГСО 7747-99 предел относительной погрешности $\pm 1\%$
6.4.9	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси	СО состава искусственной газовой смеси (состава $\text{O}_2 + \text{N}_2$) на основе инертных и постоянных газов ГСО 10531-2014.
6.4.10	Стандартный образец бихроматной окисляемости воды	ГСО 7425-97 предел относительной погрешности измерений $\pm 1,5\%$
6.4.11	Стандартный образец бихроматной окисляемости воды	ГСО 7425-97 предел относительной погрешности измерений $\pm 1,5\%$

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки	Метрологические характеристики средства поверки
6.4.12	Стандартный образец нитрит-ионов	ГСО 7753-2000 предел относительной погрешности $\pm 1\%$
6.4.13	Стандартный образец нитрат-ионов	ГСО 7820-2000 предел относительной погрешности $\pm 1\%$
6.4.14	Стандартные растворы свободного и общего хлора	<p>Калий йодистый по ГОСТ 4232-74, раствор с массовой долей 10 %.</p> <p>Кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор концентрации $C(1/2 H_2SO_4)=1$ моль/дм³ (1 н.).</p> <p>Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 1 %.</p> <p>Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр раствор концентрации $C(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) по ТУ 6-09-2540-87</p> <p>Деионизированная вода по ТУ 6-09-2502-72</p> <p>Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208 – стандарт-титр ТУ 2642-001-4941-5344-99</p> <p>Калий фосфорнокислый однозамещенный безводный по ГОСТ 4198, х.ч.</p> <p>Натрий фосфорнокислый двузамещенный безводный по ГОСТ 11773</p> <p>Трилон Б (комплексон III, динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10625</p>
Вспомогательное оборудование, реактивы и материалы		
6.4	Термостат жидкостной	Нестабильность поддержания температуры в течение 30 минут $\pm 0,2$ °С в диапазоне температур от 20 до 70 °С
6.4	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
6.4	Термогигрометр ИВА-6 (рег. № 4643411)	<p>Погрешность измерений температуры в диапазоне от 0 до + 60 °С не превышает $\pm 0,3$ °С.</p> <p>Погрешность измерений относительной влажности в диапа. от 0 до 98 % не превышает абс. $\pm 2\%$; в диапа. св. 90 до 98 % абс. $\pm 3\%$.</p> <p>Погрешность измерений атмосферного давления в диапазоне от 700 до 1100 гПа не превышает $\pm 2,5$ гПа.</p>

2.2 Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке. Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого анализатора с требуемой точностью.

2.3 Стандартные образцы (далее – СО), указанные в таблице 2, должны иметь паспорт установленного образца. Запрещается использовать СО с истекшим сроком годности.

2.4 Допускается проведение периодической поверки анализатора в отдельных поддиапазонах измерений по письменному заявлению владельца с обязательным указанием об этом в свидетельстве о поверке.

3 Требования безопасности

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

3.2 Перед включением должен быть проведен внешний осмотр приборов с целью определения исправности и электрической безопасности включения их в сеть.

3.3 Перед включением в сеть приборов, используемых при поверке, они должны быть заземлены в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации.

3.4 Помещение, в котором проводится поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4 Условия поверки

4.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С: 25 ± 5 ;
- относительная влажность воздуха, не более, %: 90;
- атмосферное давление, кПа: от 86 до 106,7;

5 Подготовка к поверке

5.1. 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.

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

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

6 Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра анализатора проверяется на соответствие следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность поверяемого анализатора;
- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности анализатора технической документации;
- исправность органов управления и настройки;

Анализатор считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям. Анализатор с механическими повреждениями к поверке не допускаются.

6.2 Опробование.

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

Результаты опробования считаются положительными, если функционирование анализатора соответствует ЭД и отсутствуют сообщения об ошибках или иные неисправности, влияющие на работоспособность поверяемого анализатора и препятствующие дальнейшему проведению поверки.

6.3 Подтверждение соответствия 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 наименования встроенного ПО и номер версии доступны:

– после включения анализатора, анализатор выполняет самодиагностику, отображает версию ПО, а затем переходит в режим измерения;

– в разделе «Diagnostics» → «Identification».

Результаты подтверждения соответствия ПО считаются положительными, если номер версии СИ совпадает с номером версии или имеет номер выше версии, указанной в описании типа.

6.4. Определение метрологических характеристик

6.4.1 . Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры.

Определение абсолютной погрешности измерений температуры проводить путем сравнения значений, полученных на анализаторе со значением эталонного термометра.

Поместить эталонный термометр сопротивления и анализатор (по возможности ближе к месту установки термометра) в термостат, выдержать в рабочем объеме при установившейся температуре не менее 30 минут. В каждой точке проводить по три измерения с интервалом в 1 минуту.

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

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

где $t_{\text{изм}}$ – температура, измеренная анализатором, °С;

$t_{\text{эт}}$ – температура, измеренная эталонным термометром, °С.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измерений температуры не превышает $\pm 0,5$ °С в диапазоне от 0 до +90 °С.

6.4.2 Определение погрешности измерительного канала УЭП

Определение погрешности измерений УЭП проводить путем сравнения значений УЭП контрольных растворов хлористого калия, измеренных анализатором со значениями, на рабочем эталоне 1 разряда единицы УЭП жидкостей. В каждой точке проводить не менее трех независимых измерений. Контрольные растворы готовят в соответствии с приложением А.

Относительную погрешность измерений УЭП рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

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

где $\chi_{\text{изм}}$ – значение УЭП, измеренное анализатором, См/м;

χ_0 – значение УЭП, измеренное на рабочем эталоне, См/м;

Результаты определения считать положительными, если в процессе испытаний значение относительной погрешности измерений УЭП в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 50 См/м не превышает $\pm 1,0$ %.

6.4.3 Определение погрешности измерительного канала рН

Определение погрешности измерений рН проводить путем сравнения значений рН буферных растворов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 8.135-2004 измеренных анализатором с аттестованными значениями. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Абсолютную погрешность измерений рН рассчитать для каждого измеренного значения 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;

$\text{рН}_{\text{эт}}$ - значение рН буферного раствора по ГОСТ 8.135-2004.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измеренного рН в диапазоне от 0 до 14 не превышает $\pm 0,05$.

6.4.4 Определение погрешности измерительного канала ОВП

Определение погрешности измерений ОВП проводить путем сравнения показаний рН-метра в контрольных растворах с действительными значениями ОВП в контрольных растворах согласно ГОСТ 8.450-81 при температуре растворов 25 °С. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

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

$$\Delta \text{ОВП} = R_{\text{изм}} - R_{\text{эт}}, \quad (4)$$

где $R_{\text{изм}}$ – измеренное значение ОВП контрольного раствора, мВ;

$R_{\text{эт}}$ – значение ОВП контрольного раствора по ГОСТ 8.450-81 (с учетом температуры контрольного раствора), мВ.

Результаты определения считаются положительными, если значение абсолютной погрешности измеренного ОВП в диапазоне от минус 2000 мВ до плюс 2000 мВ не превышает ± 10 мВ.

6.4.5 Определение относительной погрешности измерительного канала общего органического углерода

Определение относительной погрешности измерений массовой концентрации общего органического углерода проводить путем сравнения значений общего органического углерода в контрольных растворах, приготовленных в соответствии с ГОСТ 31958, измеренных анализатором с расчетными значениями. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации общего органического углерода в диапазоне от 0,1 до 25 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100 \% \quad (5)$$

где X_1 – значение массовой концентрации общего органического углерода, измеренное анализатором, мг/дм³;

X_0 – расчетное значение массовой концентрации общего органического углерода в контрольном растворе, мг/дм³.

Результаты определения считаются положительными, если значение относительной погрешности измерений массовой концентрации общего органического углерода в диапазоне от 0,1 до 25 мг/дм³ не превышает ± 3 %.

6.4.6 Определение погрешности измерительного канала мутности

Определение погрешности измерений мутности проводить путем сравнения значений мутности контрольных суспензий, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре суспензий 25 °С.

В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Приведенную погрешность измерений мутности в диапазоне от 0,0 до 100,0 ЕМФ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\gamma = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100 \% \quad (6),$$

где X_1 – значение мутности, измеренное анализатором, ЕМФ;

X_0 – расчетное значение мутности в контрольной суспензии, ЕМФ;

X_d – значение верхнего предела поддиапазона измерений, ЕМФ.

Относительную погрешность измерений мутности (в диапазоне св. 100,0 до 800 ЕМФ) рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100 \% \quad (7)$$

Результаты определения считаются положительными, если:

- значение приведенной погрешности измерений мутности в диапазоне от 0,0 до 100,0 ЕМФ не превышает $\pm 5\%$.
- значение относительной погрешности измерений мутности в диапазоне св. 100,0 до 800 ЕМФ не превышает $\pm 5\%$.

6.4.7 Определение погрешности измерительного канала цветности

Определение погрешности измерений цветности проводить путем сравнения значений цветности контрольных растворов, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре раствора 25 °С. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Относительную погрешность измерений цветности в диапазоне от 0 до 500 рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100\% \quad (8)$$

где X_1 – значение цветности, измеренное анализатором;
 X_0 – расчетное значение цветности в контрольном растворе.

Результаты определения считаются положительными, если значение относительной погрешности измерений цветности в диапазоне от 0 до 500 не превышает $\pm 5\%$.

6.4.8 Определение погрешности измерительного канала массовой концентрации ионов аммония

Определение погрешности измерений массовой концентрации ионов аммония проводить путем сравнения значений массовой концентрации ионов аммония контрольных растворов, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре раствора 25 °С. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Приведенную погрешность измерений массовой концентрации ионов аммония в диапазоне от 0,02 до 10,0 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\gamma = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100\% \quad (9),$$

где X_1 – значение массовой концентрации ионов аммония, измеренное анализатором, мг/дм³;

X_0 – расчетное значение массовой концентрации ионов аммония в контрольном растворе, мг/дм³;

X_d – значение верхнего предела поддиапазона измерений, мг/дм³.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации ионов аммония в диапазоне св. 10 до 1000 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100\% \quad (10)$$

где X_1 – значение массовой концентрации ионов аммония, измеренное анализатором, мг/дм³;

X_0 – расчетное значение массовой концентрации ионов аммония в контрольном растворе, мг/дм³.

Результаты определения считаются положительными, если значение

- приведенной погрешности измерений массовой концентрации ионов аммония в диапазоне от 0,02 до 10 мг/дм³ не превышает $\pm 5\%$.
- относительной погрешности измерений массовой концентрации ионов аммония в диапазоне св. 10 до 1000 мг/дм³ не превышает $\pm 5\%$.

6.4.9 Определение абсолютной погрешности измерительного канала массовой концентрации растворенного в воде кислорода

Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода проводить путем сравнения значений растворенного в воде кислорода в контрольных растворах, приготовленных в соответствии с приложением Б, измеренных анализатором с расчетными значениями. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Абсолютную погрешность измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода рассчитать по формуле:

$$\Delta_{DO} = \left[\text{Sat} \cdot C_{nv} \cdot e^{a_1 + \frac{a_2 \cdot 100}{t+273,15} + a_3 \cdot \ln \frac{t+273,15}{100} + \frac{a_4 \cdot (t+273,15)}{100}} \right] - C_0, \quad (11)$$

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_{nv} , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , – коэффициенты растворимости кислорода в воде ($C_{nv}=1,428$, $a_1=-173,4292$, $a_2=249,6339$, $a_3=143,3483$, $a_4=-21,8492$)

Результаты определения считаются положительными, если в процессе испытаний значение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации растворенного в воде кислорода в диапазоне от 0 до 20 мг/дм³ не превышает $\pm(0,05 + 0,025 \cdot C)$, где C – измеренная массовая концентрация растворенного кислорода, мг/дм³.

6.4.10 Определение погрешности измерительного канала ХПК и БПК

Определение погрешности измерений ХПК проводить путем сравнения значений ХПК контрольных растворов, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре растворов 25 °С.

В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Приведенную погрешность измерений ХПК в диапазоне от 0,0 до 100,0 мгО₂/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\gamma = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100 \% \quad (12),$$

где X_1 – значение ХПК, измеренное анализатором, мгО₂/дм³;

X_0 – расчетное значение мутности в контрольной суспензии, мгО₂/дм³;

X_d – значение верхнего предела поддиапазона измерений, мгО₂/дм³.

относительную погрешность измерений мутности (в диапазоне св. 100,0 до 800 мгО₂/дм³) рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100 \% \quad (13)$$

Результаты определения считаются положительными, если:

– значение приведенной погрешности измерений ХПК в диапазоне от 0,0 до 100,0 мгО₂/дм³ не превышает ± 10 %.

– значение относительной погрешности измерений мутности в диапазоне св. 100,0 до 800 мгО₂/дм³ не превышает ± 5 %.

6.4.11 Определение погрешности измерительного канала массовой концентрации нитритов

Определение погрешности измерений массовой концентрации нитритов проводить путем сравнения значений массовой концентрации нитритов контрольных растворов, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре раствора 25 °С. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Приведенную погрешность измерений массовой концентрации нитритов в диапазоне от 0,02 до 10,0 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\gamma = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100 \% \quad (14),$$

где X_1 – значение массовой концентрации нитритов, измеренное анализатором, мг/дм³;
 X_0 – расчетное значение массовой концентрации нитритов в контрольном растворе, мг/дм³;
 X_d – значение верхнего предела поддиапазона измерений, мг/дм³.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации нитритов в диапазоне св. 10 до 60 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100 \% \quad (15)$$

где X_1 – значение массовой концентрации нитритов, измеренное анализатором, мг/дм³;
 X_0 – расчетное значение массовой концентрации нитритов в контрольном растворе, мг/дм³.

Результаты определения считаются положительными, если значение

- приведенной погрешности измерений массовой концентрации нитритов в диапазоне от 0,02 до 10 мг/дм³ не превышает $\pm 5 \%$.

- относительной погрешности измерений массовой концентрации нитритов в диапазоне св. 10 до 60 мг/дм³ не превышает $\pm 5 \%$.

6.4.12 Определение погрешности измерительного канала массовой концентрации нитратов

Определение погрешности измерений массовой концентрации нитратов проводить путем сравнения значений массовой концентрации нитратов контрольных растворов, приготовленных в соответствии с паспортом и инструкции по применению на ГСО, измеренных анализатором с расчетными значениями. Измерения проводят при температуре раствора 25 °С. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений.

Приведенную погрешность измерений массовой концентрации нитратов в диапазоне от 0,02 до 10,0 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\gamma = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100 \% \quad (16),$$

где X_1 – значение массовой концентрации нитратов, измеренное анализатором, мг/дм³;
 X_0 – расчетное значение массовой концентрации нитратов в контрольном растворе, мг/дм³;
 X_d – значение верхнего предела поддиапазона измерений, мг/дм³.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации нитратов в диапазоне св. 10 до 60 мг/дм³ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \cdot 100 \% \quad (17)$$

где X_1 – значение массовой концентрации нитратов, измеренное анализатором, мг/дм³;
 X_0 – расчетное значение массовой концентрации нитратов в контрольном растворе, мг/дм³.

Результаты определения считаются положительными, если значение

- приведенной погрешности измерений массовой концентрации нитратов в диапазоне от 0,02 до 10 мг/дм³ не превышает $\pm 5 \%$.

- относительной погрешности измерений массовой концентрации нитратов в диапазоне св. 10 до 60 мг/дм³ не превышает $\pm 5 \%$.

6.4.13 Определение погрешности измерительного канала массовой концентрации свободного и общего остаточного хлора в рабочем диапазоне температур анализируемой среды

Определение погрешности измерений массовой концентрации свободного и общего остаточного хлора проводить путем сравнения значений свободного и общего остаточного хлора в контрольных растворах, измеренных анализатором с результатами, полученными лабораторным методом, в соответствии с приложением Г.

Измерения проводят в трех точках: 2,5 мг/дм³, 10 мг/дм³, 16 мг/дм³.

Приведенную (к диапазону) погрешность измерений массовой концентрации свободного и общего остаточного хлора рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\delta = \frac{X_1 - X_0}{X_d} \cdot 100 \% \quad (18)$$

где X_1 – значение массовой концентрации свободного остаточного (общего остаточного) хлора в контрольном растворе, измеренное анализатором, мг/дм³;

X_0 – расчетное значение массовой концентрации свободного остаточного (общего остаточного) хлора в контрольном растворе, мг/дм³.

X_d – значение верхнего предела диапазона измерений, мг/дм³.

Результаты определения считаются положительными, если в процессе определения значение приведенной (к диапазону) погрешности измерений свободного остаточного и общего остаточного хлора для каждого измерения не превышает $\pm 20\%$ в диапазоне от 0 до 20 мг/дм³.

7 Оформление результатов поверки

7.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений по форме Приложения Г, в котором указывается о соответствии анализатора предъявляемым требованиям.

7.2. Результаты поверки оформляют в виде свидетельства о поверке или извещения о непригодности установленной формы.

7.3. Результаты поверки считаются положительными, если анализатор удовлетворяет всем требованиям настоящей методики. Положительные результаты поверки оформляются путем выдачи свидетельства о поверке. Знак поверки рекомендуется наносить на свидетельство о поверке.

7.4. Результаты считаются отрицательными, если при проведении поверки установлено несоответствие поверяемого анализатора, хотя бы одному из требований настоящей методики. Отрицательные результаты поверки оформляются путем выдачи извещений о непригодности с указанием причин непригодности.

Приготовление контрольных растворов удельной электропроводности

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

- калий хлористый х.ч., ГОСТ 4234-77;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-79;
- весы лабораторные электронные МВ210-А (№ госреестра 26554-04)
- посуда мерная 2 класса точности ГОСТ 1770-74

Контрольные растворы хлористого калия

Контрольные растворы с требуемой массовой концентрацией готовят с помощью хлористого калия, предварительно высушенного до постоянного веса.

Для приготовления растворов расчетную навеску соли (согласно таблице А.1) взвешивают в стакане и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ на 75 % объема заполненную дистиллированной водой, перемешивают, затем помещают в термостат и выдерживают в течение 30 минут при температуре 25,0 °С, после чего раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой с температурой 25,0 °С. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

Таблица А.1

Номер раствора	Масса навески хлористого калия, г	Молярная концентрация хлористого калия, моль/л	УЭП контрольного раствора, См/м
1.	0,0746	0,0010	0,0147
2.	0,2584	0,0034	0,0500
3.	18,445	0,2474	3
4.	52,285	0,7013	8

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

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

- ГСО-ПГС состава (O₂+N₂) ГСО 10531-2014
- термометр лабораторный электронный ЛТ-300 (Пер № 61806-15)
- термогигрометр ИВА-6Н-КП-Д (Пер № 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 визуально 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, после чего проводились измерения растворенного в воде кислорода.

Проверка нуля зонда 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 А.1.

№	Номинальное значение объемной доли O ₂ в азоте, C _н , %	Погрешность аттестованного значения ПГС, %, Δ, не более	Массовая концентрацией растворенного кислорода в контрольном растворе, С, мг/дм ³ *
1	0,505	0,008	0,2
2	5,04	0,05	1,988
3	Кислород воздуха, 20,94	–	8,26

* – при давлении 760 мм рт.ст. (1013 гПа) и температуре раствора 25 °С

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

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

где P_{атм} – атмосферной давление, кПа;

P_н – нормальное давление, равное 101,3 кПа

X – значение объемной доли O₂ в ГСО-ПГС, %

X₀ – относительное объемное содержание кислорода в атмосфере, равное 20,94 %

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

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(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 приготовления растворов с известной концентрации
свободного и остаточного хлора

Средства измерений, вспомогательные устройства, приборы и реактивы

1. Бюретка по ГОСТ 29227-91 вместимостью 50 см³.
2. Колба коническая типа Кн по ГОСТ 25336-82 исполнения 1 или 2 вместимостью 250 см³.
3. Колба мерная по ГОСТ 1770-74 исполнения 2 вместимостью 250 см³.
4. Пипетка по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³.
5. Цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 исполнения 1 или 3 вместимостью 25 см³.
6. Термометр любого типа с пределом измерения от 0 до 100 °С.
7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода эквивалентной чистоты дехлорированная по ИСО 7393-1.
8. Калий йодистый по ГОСТ 4232-74, раствор с массовой долей 10 %.
9. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор концентрации С (1/2 H₂SO₄)=1 моль/дм³ (1 н.).
10. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 1 %.
11. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр раствор концентрации С (Na₂S₂O₃*5H₂O) 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) по ТУ 6-09-2540-87
12. Деионизированная вода по ТУ 6-09-2502-72
13. Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208 – стандарт-титр ТУ 2642-001-4941-5344-99
14. Калий фосфорнокислый однозамещенный безводный по ГОСТ 4198, х.ч.
15. Натрий фосфорнокислый двузамещенный безводный по ГОСТ 11773
16. Трилон Б (комплексон III, динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10625
17. Диэтилпарафенилендиамин оксалат или сульфат.

Подготовительные процедуры.

Непосредственно перед выполнением анализа всю используемую посуду ополоснуть раствором азотной кислоты, затем тщательно промыть дистиллированной водой

Приготовление 0,1 моль/дм³ (0,1 н.) раствора серноватистокислого натрия.

Готовят согласно инструкции по применения на стандарт-титр серноватистокислого натрия. Срок хранения 1 месяц.

Приготовление 0,01 моль/дм³ (0,01 н.) раствора серноватистокислого натрия.

100 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия разбавляют деионизированной водой, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем до 1 л. Раствор применяют при содержании активного хлора в пробе более 1 мг/л. Срок хранения 10 дней.

При необходимости концентрацию раствора, содержащего 0,01 моль/дм³ (0,01 н.) серноватистокислого натрия устанавливают через одни сутки после приготовления по раствору бихромата калия.

Приготовление 0,005 н. раствора серноватистокислого натрия.

50 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия разбавляют деионизированной водой, добавляют 0,2 г углекислого натрия и доводят объем до 1 л. Раствор применяют при содержании активного хлора в пробе менее 1 мг/л. Срок хранения - используют свежеприготовленным.

Приготовление раствора крахмала с массовой долей 1,0 %.

1,0 г. растворимого крахмала растворяют в 10 см³ деионизированной воды, Полученную суспензию вливают в 90 см³ кипящей деионизированной воды. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Охлажденный раствор переливают в бутылку с пришлифованной пробкой и хранят в таком виде до заметного помутнения. Раствор используют в течение 24 часов.

Приготовление стандартного раствора соли Мора

Готовят согласно инструкции по применения на стандарт-титр соли Мора или 1,106 г соли Мора растворяют в деионизированной воде, подкисляют 1 см³ 25 %-го раствора серной кислоты и доводят деионизированной водой до 1 дм³.

1 см³ раствора соответствует 0,1 мг активного хлора. Если определение проводится в 100 см³ воды, то количество соли Мора в см³, израсходованное на титрование, соответствует мг/дм³ хлора или монохлорамина, или дихлорамина. Срок хранения 1 месяц в темном месте.

Приготовление фосфатного буфера

К 2,4 фосфорнокислого натрия двузамещенного и 4,6 г фосфорнокислого калия однозамещенного приливают 10 см³ 0,8%-го раствора трилона Б и доводят деионизированной водой до 100 см³. срок хранения 1 месяц.

Приготовление индикатора диэтиленпарафенилендиамина (оксалата или сульфата) 0,1 % раствора

0,1 г диэтиленпарафенилендиамина оксалата (или 0,15 г сульфата) растворяют в 100 см³ деионизированной воды с добавлением 2 см³ 10 %-го раствора серной кислоты. Срок хранения 1 месяц в темном месте.

Выполнение анализа.

10 см³ гипохлорита натрия по ГОСТ 11086-76 с температурой (20±2) °С переносят пипеткой в мерную колбу, доводят объем раствора деионизированной водой до метки и тщательно перемешивают (раствор А).

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

Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором серноватистокислого натрия до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляют 2-3 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора. Проводят два параллельных титрования, фиксируют объемы, пошедшие на титрование v_1 и v_2 проверяют приемлемость результатов.

Проверка приемлемости результатов параллельных определений.

Для двух параллельных определений объемов, пошедших на титрование, получают значения v_1 и v_2 и рассчитывают среднее арифметическое значение $v_{\text{ср}}$.

$$v_{\text{ср}} = \frac{v_1 + v_2}{2} \quad \text{Г.1}$$

Вычисляют расхождение между параллельными определениями (d, %).

$$d = \frac{|v_1 - v_2|}{v_{\text{ср}}} \cdot 100 \% \quad \text{Г.2}$$

Если расхождение между параллельными определениями удовлетворяет условию приемлемости ($d \leq 3,5 \%$), г/дм³, то среднее арифметическое значение принимают за результат определения.

В противном случае анализ повторяют.

Обработка результатов.

Массовую концентрацию свободного хлора в гипохлорите натрия (X), г/дм³, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{v_{\text{ср}} \cdot 0,003546 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10} \quad \text{Г.3}$$

где $v_{\text{ср}}$ – 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, г.

Приготовление растворов

Растворы готовятся путем последовательного разбавления гипохлорита натрия деионизированной водой.

Требуемые аликвоты (А, см³) гипохлорита натрия для приготовления растворов рассчитываются по формуле:

$$A = \frac{C \times V}{X \times 10^3} \quad \text{Г.4}$$

где С – массовая концентрация раствора (от 0,05 до 6,0) мг/дм³;

V – объем колбы, см³

X – массовая концентрация свободного хлора в гипохлорите натрия, полученная по формуле Д.1, г/дм³.

Примечание: Объем колбы выбирают таким образом, чтобы аликвота была не менее 1,0 см³.

Растворы используют в день приготовления.

Метод определения свободного хлора и связанного монохлорамина и дихлорамина по методу пейлинга в приготовленных растворах, а также суммарно общего хлора.

Определение содержания свободного хлора

В коническую колбу для титрования помещают 5 см³ фосфатного буферного раствора, 5 см³ раствора диэтиленпарафенилендиамина оксалата или сульфата и приливают 100 см³ анализируемого раствора приготовленного по п.9, раствор перемешивают. В присутствии свободного хлора раствор окрашивается в розовый цвет, его быстро титруют из микробюретки стандартным раствором соли Мора до исчезновения окраски, энергично перемешивая. Расход соли Мора на титрование (АС, см³) соответствует содержанию свободного хлора, мг/дм³. Проводят два параллельных титрования. Рассчитывают среднее значение.

Определение содержания монохлорамина

В колбу с оттитрованным раствором добавляют кристаллик (2-3 мг) йодистого калия, раствор перемешивают. В присутствии монохлорамина мгновенно появляется розовая окраска, которую тотчас же оттитровывают стандартным раствором соли Мора. Расход соли Мора на титрование (МС, см³) соответствует содержанию монохлорамина, мг/дм³. Проводят два параллельных титрования. Рассчитывают среднее значение.

Определение содержания дихлорамина

В колбу с оттитрованным раствором после определения монохлорамина добавляют около 1 г йодистого калия, раствор перемешивают до полного растворения соли. Появление розовой окраски свидетельствует о наличии в растворе дихлорамина. Раствор титруют стандартным раствором соли Мора до исчезновения окраски. Расход соли Мора на титрование (ДС, см³) соответствует содержанию дихлорамина, мг/дм³. Проводят два параллельных титрования. Рассчитывают среднее значение.

Массовую концентрацию общего хлора ($X_{\text{общ}}$), г/дм³, вычисляют по формуле:

$$X_{\text{общ}} = \text{АС} + \text{МС} + \text{ДС} \quad \text{Г.5}$$

где АС – массовая концентрация свободного хлора, мг/дм³;

МС - массовая концентрация монохлорамина, мг/дм³;

ДС - массовая концентрация дихлорамина, мг/дм³;

Расширенная неопределенность приготовления растворов составляет ±5 % при коэффициенте охвата, равном 2 и соответствует границам относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$.

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 выдано:

свидетельство о поверке № _____ от _____

Поверитель _____ от _____
 ФИО Подпись Дата