

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

**УТВЕРЖДАЮ**



2018 г.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ  
Анализаторы общего содержания серы и хлора ТОХ-300  
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ  
МП 02-241-2018**

**Екатеринбург**

**2018**

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

- 1 РАЗРАБОТАНА** ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** Крашенинина М.П.
- 3 УТВЕРЖДЕНА** директором ФГУП «УНИИМ» в феврале 2018 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>1</b>	<b>ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ .....</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>СРЕДСТВА ПОВЕРКИ .....</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЯ.....</b>	<b>6</b>
<b>6</b>	<b>УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ .....</b>	<b>7</b>
<b>7</b>	<b>ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>8</b>	<b>ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ.....</b>	<b>11</b>
	8.1 ВНЕШНИЙ ОСМОТР.....	11
	8.2 ОПРОБОВАНИЕ.....	12
	8.3 ПРОВЕРКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	12
<b>9</b>	<b>ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ .....</b>	<b>15</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>16</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>	<b>18</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.....</b>	<b>20</b>
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....</b>	<b>18</b>

<b>Государственная система обеспечения единства измерений.</b> <b>Анализаторы общего содержания серы и хлора ТОХ-300</b> <b>Методика поверки</b>	<b>МП 02-241-2018</b>
--	-----------------------

Дата введения в действие: феврале 2018 г

## **1 Область применения**

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы общего содержания серы и хлора ТОХ-300 производства фирмы «Mitsubishi chemical analytic Co.», LTD, Япония (далее – анализаторы) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

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

## **2 Нормативные ссылки**

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Приказ Минпромторга России N 1815 от 02.07.2015 Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок

ГОСТ 8.395-80 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

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

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

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

ГОСТ 2222-95 Метанол технический. Технические условия

ГОСТ 5644-75 Сульфит натрия безводный. Технические условия

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 12433 -83 Изооктаны эталонные. Технические условия

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

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

### 3 Операции поверки

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	8.1	да	да
2 Опробование	8.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик:	8.3		
3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы серы или хлора	8.3.1	да	да
3.2 Проверка относительной погрешности измерений массы серы или хлора	8.3.2	да	да
3.3 Проверка диапазона измерений массы хлора и серы	8.3.3	да	да

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

3.3 На основании письменного заявления владельца анализатора допускается выполнять операции по п.3 таблицы 1 только для используемых диапазонов измерений. Соответствующая запись должна быть сделана в свидетельстве о поверке анализатора.

### 4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- стандартный образец состава хлорбензола в метаноле (набор 5/ОР) ГСО 7142-95М с аттестованным значением массовой концентрации хлорбензола от 0,95 до 1,05 г/дм<sup>3</sup> с относительной погрешностью аттестованного значения не более  $\pm 3,0$  %;
- стандартный образец массовой доли серы в нефтепродуктах (имитатор) (СО ССН-ПА) ГСО 10202-2013 с аттестованным значением массовой доли серы в диапазоне от 2 до 500 млн<sup>-1</sup> с относительной погрешностью аттестованного значения  $\pm 2,5$  %;
- стандартный образец состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с аттестованным значением молярной концентрации в диапазоне от 0,099 до 0,100 моль/дм<sup>3</sup> с относительной погрешностью аттестованного значения 0,05 %;
- колбы мерные стеклянные I класса точности по ГОСТ 1770;

- пипетки I класса точности по ГОСТ 29169;
- микрошприц с диапазоном вводимых объемов 50, 100 мм<sup>3</sup>, с относительной погрешностью не более 5,0 %;
- соляная кислота, раствор 0,01 М, приготовленный из ГСО 9654-2010 состава раствора соляной кислоты;
- сульфит натрия, раствор 0,1 М, приготовленный из сульфита натрия безводного по ГОСТ 5644;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 (деминерализованная, с удельной электропроводимостью не более 1 мкС/м);
- метанол марки А по ГОСТ 2222;
- спирт этиловый первого сорта по ГОСТ 5962;
- изооктан эталонный по ГОСТ 12433;
- ледяная уксусная кислота Sigma Aldrich (№ артикля 320099);
- желатин Sigma Aldrich (№ артикля 48723);
- ацетат натрия безводный Sigma Aldrich (№ артикля S8750);
- сульфит натрия безводного по ГОСТ 5644;
- сульфаминовая кислота, Sigma Aldrich (№ артикля 383120);
- тимол, Sigma Aldrich (№ артикля T0501);
- тимоловый голубой, Sigma Aldrich (№ артикля 114545);
- натрия азид, Sigma Aldrich (№ артикля S2002);
- фосфорная кислота по ТУ 2612-014-00203677-97.

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

## **5 Требования безопасности и требования к квалификации поверителя**

5.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №328н от 24 июля 2013 г., требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

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

## 6 Условия поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 35
- относительная влажность воздуха, (при  $t = 20$  °С), % не более 80

6.2 Анализаторы устанавливаются вдали от источников электромагнитных полей.

## 7 Подготовка к поверке

7.1 Анализаторы подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ). В рамках подготовки должны быть проведены следующие действия:

7.1.1 Приготовление растворов электролитов

7.1.1.1 Электролит для определения содержания хлора в диапазоне от 0,05 до 5 мкг (для низких концентраций)

Навеску желатина массой 0,8 г растворить в 150 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды при умеренном нагреве. После охлаждения до температуры 50 °С растворить 1,35 г безводного ацетата натрия. Добавить 850 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, перемешать. Довести раствор до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой. Добавить 1 см<sup>3</sup> раствора 0,01 М соляной кислоты, перемешать. Хранить раствор в темном прохладном месте, срок хранения – 6 месяцев.

7.1.1.2 Электролит для определения содержания хлора в диапазоне от 5 до 50 мкг (для высоких концентраций)

Навеску желатина массой 0,8 г растворить в 150 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды при умеренном нагреве. После охлаждения до температуры 50 °С растворить 10 г нитрата натрия и 0,1 г сульфаминовой кислоты. Добавить 850 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, перемешать. Растворить 4 г тимола и 4 г тимолового голубого. Довести раствор до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой. Хранить раствор в темном прохладном месте, срок хранения – 6 месяцев.

7.1.1.3 Электролит для определения содержания серы

Навеску азида натрия массой 0,50 г растворить в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды. Добавить 6 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, перемешать. Довести раствор до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой. Хранить раствор в темном прохладном месте, срок хранения – 6 месяцев.

При подготовке ячейки кулонометрического титрования растворить (0,11 – 0,13) г иодистого калия в 35 см<sup>3</sup> электролита прямо в стакане ячейки.

#### 7.1.1.4 Внутренний электролит электрода сравнения, 1 М КСl

Навеску хлорида калия массой 7,46 г растворить в 60 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды. Довести раствор до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой.

#### 7.1.1.5 Внешний электролит электрода сравнения, 1 М КNО<sub>3</sub>

Навеску нитрата калия массой 10,1 г растворить в 60 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды. Довести раствор до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой.

#### 7.1.1.6 Электролит противоиэлектрода, 10 % КNО<sub>3</sub>

Навеску нитрата калия массой 50 г растворить в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) воды. Довести раствор до 500 см<sup>3</sup> дистиллированной (деминерализованной) водой.

#### 7.1.2 Подготовка электродов

- очистить рабочую поверхность Ag-сенсорного электрода;
- заменить электролит (1 М КСl) во внутренней камере Ag/AgCl-электрода сравнения;
- заменить электролит (1 М КNО<sub>3</sub>) во внешней камере Ag/AgCl-электрода сравнения;
- заменить электролит (10% КNО<sub>3</sub>) противоиэлектрода.

#### 7.1.3 Сборка и установка ячейки микрокулонометрического титрования в детектор

- установить электроды в крышку ячейки согласно схеме, приведенной в РЭ для соответствующего вида анализа;

- открыть клапана камер электрода сравнения;

- налить в стакан ячейки кулонометрического титрования соответствующий электролит до верхней метки, подсоединить к крышке с установленными электродами, круговым движением ополоснуть электролитом электроды и стенки стакана, отсоединить и слить электролит;

- налить в стакан ячейки кулонометрического титрования новую порцию соответствующего электролита до верхней метки, подсоединить к крышке с установленными электродами, установить ячейку в отделение детектора, подключить кабели электродов к соответствующим разъемам, установить на свободное отверстие в крышке ячейки трубку отсоса паров уксусной кислоты.

#### 7.1.4 Включение анализатора

- включить автоматический контроллер лодочки АВС-210;

- открыть вентили подачи аргона и кислорода на вход анализатора и с помощью редукторов установить рабочее давление на линиях 0,3 МПа;

- включить основной блок ТOХ-300 и установить переключатель Heater в положение «включено»;



- включить управляющий компьютер, дождаться загрузки операционной системы и открыть программу ТОХ-300;
- выполнить подключение к системе ТОХ-300.

7.1.5 Установка расхода газов согласно инструкции по эксплуатации, проверка системы на утечку

- с помощью регуляторов на панели анализатора установить расходы аргона и кислорода  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;
- к выходу трубки пиролиза подключить расходомер, убедиться в положении шарика между делениями  $400 \text{ см}^3/\text{мин}$  шкал аргона и кислорода.
- снять с выхода трубки пиролиза расходомер.

7.1.6 Включение нагрева печи

7.1.7 Включения тока титрования

7.1.8 Выполнение тестовых титрований и определение точки конца титрования с применением раствора соляной кислоты ( $0,01 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ) для кулонометрической ячейки на хлор и с применением сульфита натрия ( $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ) для кулонометрической ячейки на серу. Определить и задать в параметрах детектора потенциал конца титрования. Допустимый диапазон потенциала конца титрования для кулонометрической ячейки на хлор (290 - 315) мВ с использованием электролита для низких концентраций, для кулонометрической ячейки на серу (220 – 270) мВ.

При использовании электролита для высоких концентраций хлора тестовые титрования проводить не нужно, потенциал конца титрования задать равным 300 мВ.

7.1.9 Прокалка лодочки

- установить в лодочку комочек кварцевой ваты;
- задать шаг на выполнение процедуры прокалки лодочки, Boat prebake, не менее двух раз;
- дождаться нагрева зон печи до заданных температур;
- запустить процедуру прокалки лодочки.

7.1.10 Подключение осушительного скруббера

- при использовании кулонометрической ячейки на хлор: в осушительный скруббер налить  $20 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты, установить пробку с газоотводящей трубкой, подсоединить с помощью клипсы осушительный скруббер к выходу трубки пиролиза, опустить газоотводящую трубку в ячейку кулонометрического титрования на высоту 5 мм от магнитной мешалки;

- при использовании кулонометрической ячейки на серу: в осушительный скруббер налить  $15 \text{ см}^3$  концентрированной фосфорной кислоты, добавить  $5 \text{ см}^3$  дистиллированной (деминерализованной) воды, установить пробку с газоотводящей трубкой, подсоединить с

помощью клипсы осушительный скруббер к выходу трубки пиролиза, опустить газоотводящую трубку в ячейку кулонометрического титрования на высоту 5 мм от магнитной мешалки.

#### 7.1.11 Стабилизация дрейфа сигнала

- дождаться стабилизации дрейфа сигнала в течение не менее 40 минут после подключения газоотводящей трубки к кулонометрической ячейке;

- величина дрейфа сигнала считается приемлемой, если при выполнении холостого анализа без ввода пробы в режиме Blank Conditioning масса оттитрованного хлора или серы не будет превышать значения  $\pm 0,020$  мкг.

#### 7.1.12 Градуировка

- суть градуировки есть коррекция выхода по току по отношению к массе вещества, введенного в кулонометрическую ячейку анализатора;

- градуировка выполняется для диапазонов масс хлора и серы с использованием ГСО 7142-95М, (СО ССН-ПА) ГСО 10202-2013, разбавленных растворов ГСО 7142-95М, разбавленных растворов индивидуальных веществ (хлорбензола, динитрохлорбензола, трихлорфенола, дибутилсульфида, бензтиофена, диметилсульфооксида и.т.п) на основе изооктана или толуола, приготовленных по методике приготовления стандартных образцов Mitsubishi Chemical Analytech или методикам измерений;

- для диапазонов низких концентраций в режиме Solvent Blank1 выполнить измерения растворителя, который использовался для приготовления стандартных растворов;

- в режиме Standard запрограммировать и выполнить измерения проб стандартных растворов таким образом, чтобы диапазон фактических вводимых масс хлора и серы охватывал диапазон измерений;

- повторить измерение каждого образца не менее трех раз;

- провести выбор оптимального типа градуировочной зависимости и оценку относительного стандартного отклонения параллельных измерений (RSD, %), коэффициента корреляции, величины Intercept градуировочной зависимости;

- значение Intercept градуировочной зависимости не должно превышать значения  $\pm 0,05$ , коэффициент корреляции - не меньше 0,995. Отклонение этих параметров за пределы указанных значений указывает на ошибочность в приготовлении стандартных растворов. В этом случае необходимо приготовить растворы заново и измерения стандартных растворов повторить;

- величины выхода по току (Recovery) и относительного стандартного отклонения параллельных измерений (RSD, %) не должны превышать значений, указанных в таблицах 2, 3.

- превышение выхода по току (Recovery) за указанные пределы указывает плохую чистоту реактивов, использованных для приготовления электролита, а также загрязнение газов;

- занижение выхода по току (Recovery) за указанные пределы указывает наличие утечки на линии движения газа от выхода трубки пиролиза до ячейки;

- высокие значения RSD указывают на ошибку во взятии шприцом аликвоты раствора стандартного образца;

- допускается выполнение градуировки перед проведением поверки.

Таблица 2 – Предельные значения величины выхода по току и относительного стандартного отклонения для кулонометрической ячейки на хлор

Масса вещества, введенная в кулонометр, мкг	Электролит для низких концентраций		Электролит для высоких концентраций	
	Величина выхода по току (Recovery), %	Отн. стандартное отклонение параллельных измерений, (RSD), %	Величина выхода по току (Recovery), %	Отн. стандартное отклонение параллельных измерений, (RSD), %
1	От 80 до 105	5	От 70 до 90	10
10 - 50	От 90 до 110	5	От 90 до 110	5

Таблица 3 – Предельные значения величины выхода по току и относительного стандартного отклонения для кулонометрической ячейки на серу

Масса вещества, введенная в кулонометр, мкг	Электролит для определения содержания серы	
	Величина выхода по току (Recovery), %	Отн. стандартное отклонение параллельных измерений, (RSD), %
1	От 40 до 60	10
10 - 50	От 75 до 90	5

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

## 8 Проведение поверки

### 8.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре установить:

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

## 8.2 Опробование

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

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО анализатора. Номер версии ПО идентифицируется при включении анализатора путем вывода на экран номера версии. Первая цифра номера версии ПО должна быть не ниже приведенной в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	ТОХ300
Номер версии ПО	10.1.0.0
Цифровой идентификатор ПО	-

\*Примечание: цифры в версии программного обеспечения должны быть не ниже указанных.

## 8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы хлора или серы

Для проверки относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы серы используют растворы ГСО 10202-2013 СО массовой доли серы в нефтепродуктах в соответствии с приложением А.

Для проверки относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы хлора в диапазоне от 0,05 до 5 включ. мкг с использованием электролита для низких концентраций используют растворы на основе разбавления ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле в соответствии с приложением Б.

Для проверки относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы хлора в диапазоне св. 5 до 50 включ. мкг с использованием электролита для высоких концентраций используют растворы ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле в соответствии с приложением В.

Перед выполнением измерений растворов на основе ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле, а также растворов на основе ГСО 10202-2013 СО массовой доли серы в нефтепродуктах, необходимо в режимах Blank, Solvent Blank2 запрограммировать и выполнить измерения 100 мкл растворителей, которые использовались для приготовления растворов стандартных образцов для последующей коррекции на «холостую пробу»:

- метанола или этанола для ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле;
- ССН-ПА (0) для растворов ГСО 10202-2013 СО массовой доли серы в нефтепродуктах.

При программировании шагов последовательности выполнения измерений используют метод ABC-210 «Toluene 100 мкл», в настройках которого указывают параметры по таблицам 5, 6.

Таблица 5 – Настройки модуля для автоматической подачи проб - прибора ABC-210

Наименование метода	Настройки модуля для автоматической подачи проб - прибора ABC-210					
«Toluene 100 мкл»	Стадия горения №1		Стадия горения №2		Стадия горения №3	
	Позиция	Время, с	Позиция	Время, с	Позиция	Время, с
	90	10	125	10	140	10

Таблица 6 – Настройка титрования и потоков газа

Наименование метода	Параметры титрования			Параметры прибора		
«Toluene 100 мкл»	Задержка титрования Delay time, с	Время продувки аргоном Ar time, с	Время продувки кислородом O <sub>2</sub> time, с	Поток аргона, мл/мин	Поток кислорода, мл/мин	Температура печи, °С
	270	10	600	200	200	900

Провести не менее пяти измерений массы хлора или серы в растворах при введении их в печь. Использовать не менее трех растворов по приложению А, Б или В в зависимости от вида поверяемой ячейки и использованного электролита таким образом, чтобы получить результаты измерений массы хлора или серы в начале, середине и в конце диапазона измерений.

По результатам измерений для каждого раствора вычислить среднее арифметическое значение ( $\bar{m}_j$ ) и относительное СКО ( $S_{oj}$ ) результатов измерений массы хлора или серы по формулам:

$$\bar{m}_j = \frac{\sum_{i=1}^n m_{ij}}{n}, \quad (1)$$

$$S_{oj} = \frac{1}{\bar{m}_j} \cdot \sqrt{\frac{\sum (m_{ij} - \bar{m}_j)^2}{n-1}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m_{ij}$  - результат  $i$ -го измерения массы хлора или серы в  $j$ -ом растворе, мкг;

$n$  - количество измерений массы хлора или серы, мкг.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы хлора или серы должны удовлетворять требованиям таблицы 7.

### 8.3.2 Проверка относительной погрешности измерений массы хлора и серы

Для проверки относительной погрешности измерений массы хлора или серы используют результаты измерений, полученные по п. 8.3.1.

Для каждого раствора рассчитать относительную погрешность измерений массы хлора или серы

$$\delta_{ij} = \frac{m_{ij} - m_j^A}{m_j^A} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $m_{ij}$  -  $i$ -ое измеренное значение массы хлора или серы в  $j$ -ом растворе, мкг;

$m_j^A$  - действительное значение массы хлора или серы в  $j$ -ом растворе, мкг.

Полученные значения относительной погрешности измерений массы хлора или серы должны удовлетворять требованиям таблицы 7.

### 8.3.3 Проверка диапазона измерений массы хлора и серы

Проверку диапазона измерений массы хлора или серы провести одновременно с проверкой относительной погрешности по п. 8.3.1-8.3.2 (Провести измерения массы хлора или серы в начале, середине и в конце диапазона измерений). Диапазон измерений массы хлора или серы должен удовлетворять требованиям таблицы 7.

Примечание: По письменному заявлению владельца анализатора допускается проводить определение относительной погрешности измерения хлора и серы в диапазонах измерения, указанных владельцем.

Таблица 7 – Метрологические характеристики анализаторов

Наименование характеристик	Значения характеристик
Диапазон измерений массы хлора с использованием электролита для низких концентраций, мкг	от 0,05 до 5 включ.
Диапазон измерений массы хлора с использованием электролита для высоких концентраций, мкг	св. 5 до 50 включ.
Диапазон измерений массы серы, мкг	от 0,05 до 50 включ.
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массы хлора и серы, %, в диапазоне: - от 0,05 до 5 мкг включ. - св. 5 до 50 мкг включ.	10 5
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы хлора и серы, %, в диапазоне: - от 0,05 до 5 мкг включ. - св. 5 до 50 мкг включ.	± 20 ± 15

## 9 Оформление результатов поверки

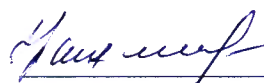
9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения Г.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки наносится на лицевую панель анализатора в соответствии с рисунком 1, приведенным в Описании типа.

9.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

**Разработчик**

**И.о.зам.зав. лаб.241 ФГУП «УНИИМ»**



**М.П. Крашенинина**

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

## Применение растворов на основе

### СО массовой доли серы в нефтепродуктах ГСО 10202-2013

А.1 СО массовой доли серы в нефтепродуктах (имитатор) (СО ССН-ПА) ГСО 10202-2013 с аттестованным значением массовой доли серы в диапазоне от 2 до 500 млн<sup>-1</sup> с относительной погрешностью аттестованного значения ± 2,5 % поставляются со следующими аттестованными значениями в ампулах по 5 см<sup>3</sup>:

Таблица А.1 – Метрологические характеристики ГСО 10202-2013

Наименование ГСО (ГСО №)	Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли серы, млн <sup>-1</sup> (мг/кг, ppm)	Границы допускаемых значений относительной погрешности СО при P=0,95, %
ССН-ПА (0) (10202-2013)	<0,5	—
ССН-ПА (2) (10202-2013)	2,0 ÷ 2,5	±2,5
ССН-ПА (5) (10202-2013)	4,5 ÷ 5,5	±2,5
ССН-ПА (10) (10202-2013)	9 ÷ 11	±2,5
ССН-ПА (20) (10202-2013)	18 ÷ 22	±2,5
ССН-ПА (25) (10202-2013)	23 ÷ 27	±2,5
ССН-ПА (30) (10202-2013)	27 ÷ 33	±2,5
ССН-ПА (40) (10202-2013)	36 ÷ 44	±2,5
ССН-ПА (50) (10202-2013)	45 ÷ 55	±2,5
ССН-ПА (100) (10202-2013)	95 ÷ 105	±2,5
ССН-ПА (200) (10202-2013)	195 ÷ 205	±2,5
ССН-ПА (350) (10202-2013)	345 ÷ 355	±2,5
ССН-ПА (500) (10202-2013)	495 ÷ 500	±2,5

А.2 Стандартные образцы не требуют дальнейшего разбавления, готовы для введения в анализатор. Вскрытые ампулы хранению не подлежат.

А.3. Массу серы рассчитать по формуле

$$m_i = \omega_i \cdot V_{al} \cdot \rho, \quad (\text{A.1})$$

где  $\omega_i$  - аттестованное значение массовой доли серы в нефтепродуктах из паспорта на *i*-ый ГСО 10202-2013, млн<sup>-1</sup>;

$V_{al}$  - объем аликвоты, взятой на анализ, мкл;

$\rho$  - плотность раствора из паспорта на ГСО 10202-2013, г/см<sup>3</sup>.

А.3.1 Относительную погрешность значения массы серы в пробе рассчитать по формуле

$$\delta m_i = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta \omega}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{al}}{V_{al}}\right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

где  $\Delta \omega$  - границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения стандартного образца, мкг/кг;

$\Delta V_{al}$  - границы допускаемых значений абсолютной погрешности дозирования микрошприца (дозатора), мкл;



А.3.2 Пример расчетных значений массы серы в пробах и их относительные погрешности приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 - Расчетные значения массы серы в пробах и их относительные погрешности

Аттестованное значение ГСО 10202-2013, млн <sup>-1</sup>	Относительная погрешность аттестованного значения, %	Плотность раствора ГСО 10202-2013, г/см <sup>3</sup>	Объем аликвоты взятой на анализ, мкл	Расчетное значение массы серы в пробе раствора, мкг	Относительная погрешность расчетного значения массы серы, %
500	2,5	0,6548	100	32,74	5,6
350	2,5	0,6548	100	22,918	
200	2,5	0,6548	100	13,096	
100	2,5	0,6548	100	6,548	
50	2,5	0,6548	100	3,274	
20	2,5	0,6548	100	1,310	
10	2,5	0,6548	100	0,655	
5	2,5	0,6548	100	0,327	
2	2,5	0,6548	100	0,131	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

### Приготовление поверочных растворов на основе разбавления

#### ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле

#### в диапазоне содержания хлора от 0,05 до 5 включ. мкг

Б.1 Для приготовления растворов на основе разбавления ГСО (далее - растворы) используют ГСО 7142-95М и метанол по ГОСТ 2222 или этанол по ГОСТ 5962 в качестве растворителя.

Б.2 Растворы приготовить путем последовательного разбавления ГСО 7142-95М.

Б.2.1 В чистую, сухую мерную колбу отобрать аликвотную часть исходного ГСО объемом, вычисляемым по формуле, см<sup>3</sup>

$$V_i = \frac{A \cdot V_z}{C_i}, \quad (\text{Б.1})$$

где  $A$  - аттестованное значение массовой концентрации хлорбензола (приведено в паспорте), мг/дм<sup>3</sup>;

$C_i$  - значение массовой концентрации, которое необходимо приготовить, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_z$  - заданный объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Б.2.2 Затем колбу заполнить метанолом или этанолом, закрыть и тщательно перемешать.

Б.2.3 Относительная погрешность значения массовой концентрации хлорбензола приготовленных растворов не превышает 6,0 % при  $P=0,95$  и рассчитывается по формуле

$$\delta C_i = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_i}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_z}{V_z}\right)^2}, \quad (\text{Б.2})$$

где  $\Delta A$  - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле (из паспорта на ГСО), мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta V_i$  - пределы допускаемой погрешности объема  $i$ -ой пипетки по ГОСТ 29227, см<sup>3</sup>;

$\Delta V_z$  - пределы допускаемой погрешности объема  $i$ -ой колбы по ГОСТ 1770, см<sup>3</sup>.

Б.2.4 Растворы на основе разбавления ГСО применяют для проверки анализатора только в день приготовления.

Б.3 Массу хлора, мкг, рассчитать по формуле

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

$C_i$  - значение массовой концентрации, в  $i$ -ом приготовленном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{al}$  - объем аликвоты, взятой на анализ, мкл;

$M_{Cl}$  - молярная масса хлора, 35.453 г/моль;

$M_{C_6H_5Cl}$  - молярная масса хлорбензола, г/моль, 112.557 г/моль.

Б.3.1 Относительную погрешность значения массы хлора в пробе ( $\delta m_i$ ) рассчитать по формуле

$$\delta m_i = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{al}}{V_{al}}\right)^2}, \quad (\text{Б.4})$$

где  $\Delta C_i$  - абсолютная погрешность значения массовой концентрации хлорбензола приготовленных растворов, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta V_{at}$  - границы допускаемых значений абсолютной погрешности дозирования микрошприца (дозатора), мкл.

Б.3.2 Пример расчетных значений массы хлора в пробах и их относительные погрешности приведены в таблице Б.1. (ГСО 7142-95М  $A_1=1000$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\delta=3,0$  %)

Таблица Б.1 - Расчетные значения массы хлора в пробах и их относительные погрешности на основе ГСО 7142-95М состава хлорбензола в метаноле

Аттестованное значение ГСО 7142-95М, мг/дм <sup>3</sup>	Отн. погрешность аттестованного значения ГСО 7142-95М, %	Массовая концентрация хлорбензола в $C_i$ растворе, мкг/см <sup>3</sup>	Отн. погрешность значения массовой концентрации хлорбензола, %	Объем аликвоты взятой на анализ, мкл	Расчетное значение массы хлора в пробе $C_i$ раствора, мкг	Отн. погрешность значения массы хлора в пробе, %
1000	3,0	150	5,4	100	4,72	6,6
		50	3,2	100	1,57	5,9
		5	3,3	100	0,157	5,9
		2,5	3,3	100	0,079	6,0

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

### Приготовление поверочных растворов на основе разбавления

#### ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле

#### в диапазоне содержания хлора св. 5 до 50 включ. мкг

В.1 Для проведения поверки в диапазоне содержания хлора св. 5 до 50 включ. мкг использовать аликвоты ГСО состава хлорбензола в метаноле ГСО 7142-95М без разбавления.

В.2 Вскрытые ампулы хранению не подлежат.

В.3 Массу хлора рассчитать по формуле

$$m_i = \frac{A \cdot V_{al} \cdot M_{Cl} \cdot 10^{-3}}{M_{C_6H_5Cl}}, \quad (B.1)$$

где  $A$  - аттестованное значение массовой концентрации хлорбензола (приведено в паспорте);

$V_{al}$  - объем аликвоты, взятой на анализ, мкл;

$M_{Cl}$  - молярная масса хлора, 35.453 г/моль;

$M_{C_6H_5Cl}$  - молярная масса хлорбензола, г/моль, 112.557 г/моль.

В.3.1 Относительную погрешность значения массы хлора в пробе рассчитать по формуле

$$\delta m_i = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{al}}{V_{al}}\right)^2}, \quad (B.2)$$

где  $\Delta A$  - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО 7142-95М СО состава хлорбензола в метаноле (из паспорта на ГСО), мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta V_{al}$  - границы допускаемых значений абсолютной погрешности дозирования микрошприца (дозатора), мкл.

В.3.2 Пример расчетных значений массы хлора в пробах и их относительные погрешности приведены в таблице В.1. (ГСО 7142-95М  $A_1=1000$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\delta=3,0$  %)

Таблица В.1 - Расчетные значения массы хлора в пробах и их относительные погрешности на основе ГСО 7142-95М состава хлорбензола в метаноле

Аттестованное значение ГСО 7142-95М, мг/дм <sup>3</sup>	Относительная погрешность аттестованного значения ГСО 7142-95М, %	Объем аликвоты взятой на анализ, $V_{al}$ мкл	Расчетное значение массы хлора в пробе $m_i$ раствора, мкг	Отн. погрешность значения массы хлора в пробе, %
1000	3,0	100	31.50	5,8
		50	15.75	
		20	6.30	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № \_\_\_\_\_ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Анализаторы общего содержания серы и хлора ТОХ-300 \_\_\_\_\_, зав № \_\_\_\_\_

Документ на поверку: МП 02-241-2018 «Анализаторы общего содержания серы и хлора ТОХ-300. Методика поверки».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

температура \_\_\_\_\_ °С и относительная влажность \_\_\_\_\_ % окружающего воздуха.

Результаты внешнего осмотра \_\_\_\_\_

Результаты опробования \_\_\_\_\_

**Проверка метрологических характеристик**

Таблица Г.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения и относительной погрешности результатов измерений массы хлора

Расчетное значение массы хлора или серы в пробе раствора, мкг	№	Измеренное значение массы хлора или серы в пробе раствора, мкг	Отн. СКО результатов измерений массы хлора или серы, %	Отн. погрешность измерений массы хлора или серы, %	Нормируемые значения СКО результатов измерений массы хлора или серы, %	Нормируемые значения отн. погрешности результатов измерений массы хлора или серы, %
	1					
	2					
	3					
	4					
	5					

Таблица Г.2 – Результаты проверки диапазонов измерений массы хлора или серы

Полученные значения диапазона измерений, мкг	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)

Результат проведения поверки: \_\_\_\_\_

Поверитель \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

Организация, проводившая поверку \_\_\_\_\_