

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель службы качества  
ФГУП «ВНИИОФИ»

Н.П. Муравская

« 07 » ноября 2017 г.



**Государственная система обеспечения единства измерений**

**Анализаторы ртути WA-5F**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ  
МП 060.Д4-17**

Главный метролог  
ФГУП «ВНИИОФИ»

 С.Н. Негода

« 07 » ноября 2017 г.

Москва  
2017 г.

## 1 Введение

Настоящая методика поверки распространяется на Анализаторы ртути WA-5F (далее по тексту – анализаторы ртути), предназначенные для определения содержания ртути в анализируемых пробах в условиях лаборатории.

Интервал между поверками – 1 год.

## 2 Операции поверки

2.1 При проведении первичной и периодической поверок выполняются операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п.	Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операций при	
			первичной поверке	периодической поверке
1	Внешний осмотр	8.1	Да	Да
2	Опробование	8.2	Да	Да
3	Подтверждение соответствия программного обеспечения	8.3	Да	Да
4	Определение метрологических характеристик	8.4		
5	Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерений массовой концентрации ртути	8.4.1	Да	Да
6	Определение пределов обнаружения массовой концентрации ртути	8.4.2	Да	Да

2.2 При получении отрицательных результатов при проведении хотя бы одной операции поверка прекращается.

2.3 Поверку средств измерений осуществляют аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели.

## 3 Средства поверки

3.1 При проведении первичной и периодической поверок применяются средства поверки, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Номер пункта методики	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение НД, регламентирующего метрологические и основные технические характеристики средства поверки	Основные технические и (или) метрологические характеристики
8.4.1	Государственный стандартный образец состава водного раствора ионов ртути (ГСО 7343-96)	Аттестованное значение массовой концентрации ионов ртути 1,0 мг/л границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 1 %
7.3; 8.4	Вспомогательное оборудование: - Аргон газообразный и жидкий. Технические условия (ГОСТ 10157-2016) - Вода дистиллированная. Технические условия (ГОСТ 6709-72) - буферный раствор NaOH	- - Значение моляльной концентрации NaOH в растворе 0,1М (pH = 6,869)

3.2 Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены и аттестованы в установленном порядке.

3.3 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице 2, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых анализаторов ртути с требуемой точностью.

#### **4 Требования к квалификации поверителей**

К проведению поверки допускают лиц, изучивших настоящую методику поверки и руководство по эксплуатации анализаторов ртути, имеющих квалификационную группу не ниже III в соответствии с правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок, указанных в приложении к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24.07.13 № 328Н и прошедшие полный инструктаж по технике безопасности.

#### **5 Требования безопасности**

5.1 При проведении поверки следует соблюдать требования, установленные ГОСТ 12.2.003-91, ГОСТ 12.2.007.0-75, правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок, указанными в приложении к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24.07.13 № 328Н. Оборудование, применяемое при поверке, должно соответствовать требованиям ГОСТ Р 12.1.019-2009. Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005-88 при температуре помещения, соответствующей условиям испытаний для легких физических работ.

5.2 Система электрического питания приборов должна быть защищена от колебаний и пиков сетевого напряжения, искровые генераторы не должны устанавливаться вблизи приборов.

5.3 При выполнении поверки должны соблюдаться требования, указанные в «Правилах по охране труда при эксплуатации электроустановок», а также требования руководства по эксплуатации.

5.4 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.

#### **6 Условия проведения поверки**

6.1 Все этапы поверки, за исключением особо оговоренных, проводят при следующих условиях:

- |                                       |                  |
|---------------------------------------|------------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | от + 15 до + 25; |
| - относительная влажность воздуха, %  | от 10 до 80;     |
| - атмосферное давление, кПа           | от 96 до 104     |

6.2 Помещение, где проводится поверка, должно быть чистым, сухим и оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями СП 60.13330.2012 и ГОСТ 12.4.021-75.

6.3 Рядом с прибором не должно быть источников тепла, таких как газовая горелка, электронагреватель, печь и т.п. Допускаемый перепад температуры воздуха в течение поверки – не более 2 °С.

#### **7 Подготовка к поверке**

7.1 Подключить анализатор ртути к персональному компьютеру (ПК) с помощью кабеля LAN (рисунок 1 позиция 5).

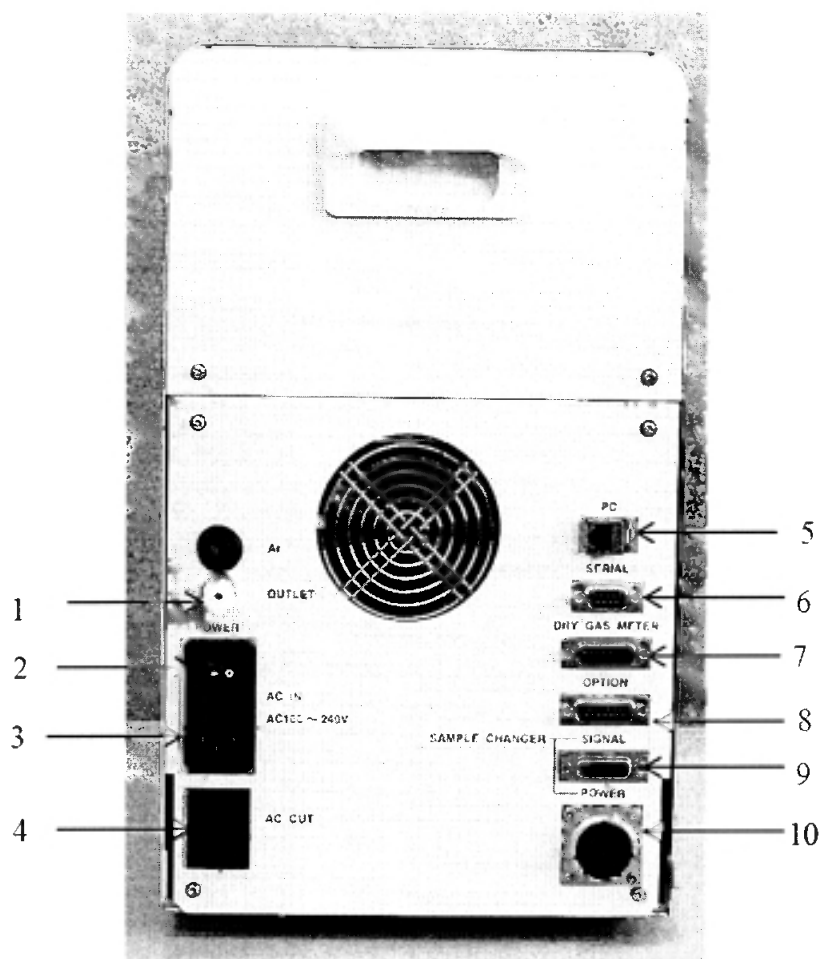


Рисунок 1 – задняя панель анализатора

где 1 – Выход, подключается при помощи пластиковой трубки с внутренним диаметром 4 мм; 2 – главный выключатель; 3 - порт подключения электрического кабеля питания AC от 100 до 240 В, штыревой разъем С14; 4 – AC выход, порт источника питания для устройства смены образцов и предохранителя, разъем IEC; 5 - порт соединения с ПК, соединяется кабелем LAN; 6 - порт последовательного подключения; 7 - порт подключения анализатора природного газа; 8 - порт подключения дополнительного устройства; 9 - порт подключения устройства для смены образцов (сигнал/питание), подключается к кабелю для управления/привода;

7.2 Подключить анализатор ртути к сети переменного тока через адаптер питания.

7.3 Подсоединить подачу газообразного аргона ГОСТ 10157-2016 от баллона с газом, указанного в таблице 2, к анализатору ртути при помощи пластиковой трубки с внутренним диаметром 4 мм к выходу, указанному на рисунке 1 позиция 1, на задней панели анализатора ртути.

7.4 На баллоне с газообразным аргоном при помощи редуктора установить подачу газа к анализатору ртути под давлением от 0,15 до 0,25 МПа.

7.5 Собрать импиджер из набора для анализа жидких проб методом восстановления/испарения, который входит в комплектность анализатора в соответствии с описанием типа и состоит из внешней и внутренней трубок, вставив внутреннюю трубку во внешнюю.

7.6 Подсоединить импиджер к входному порту STD анализатора ртути (рисунок 2 позиция 1), с помощью тефлоновой трубки PTFE диаметром 4 мм, которая входит в комплектность анализатора, как указано на рисунке 3.

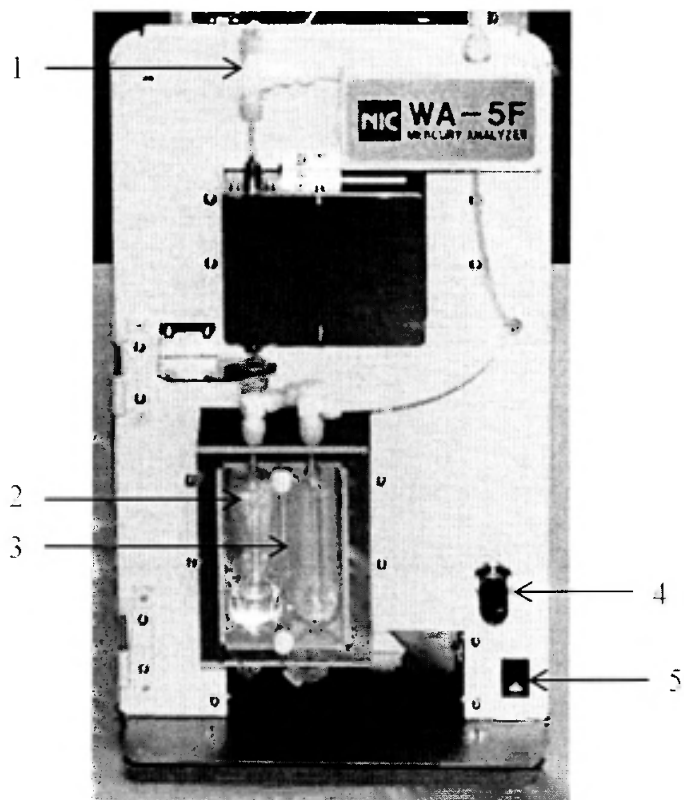


Рисунок 2 – передняя панель анализатора

1- Входной порт STD; 2 - емкость для промывки газа, заполненная стандартным буферным раствором NaOH; 3 - емкость для осушения, используется для удаления влаги; 4 - игла контроля скорости потока; 5 – выключатель

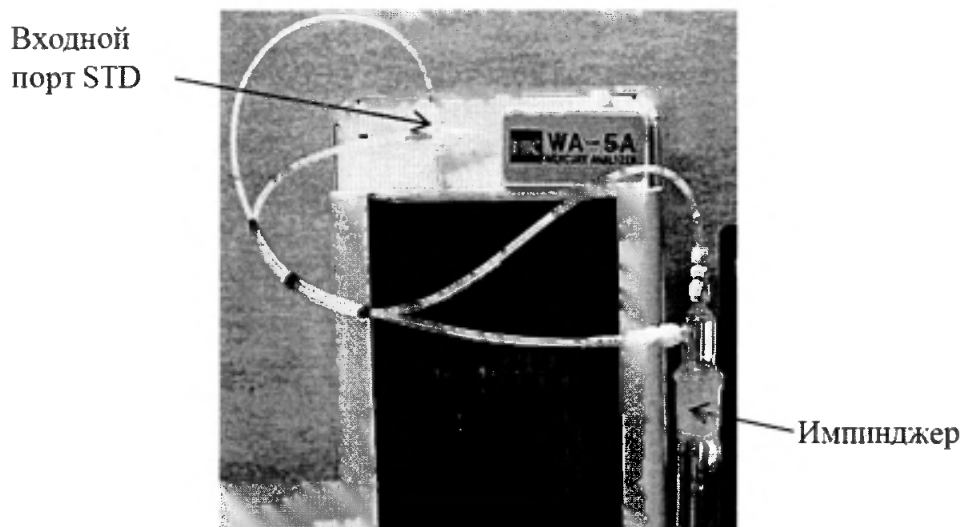


Рисунок 3 – Соединение импинджера с анализатором ртути

7.7 Заполнить емкость для промывочного раствора (рисунок 2 позиция 2) смесью стандартного буферного раствора NaOH и дистиллированной воды в соотношении 1:1, уровень раствора должен быть на 20 мм выше, чем конец вентиляционного отверстия для воздуха.

7.8 В соответствии с приложением 2 подготовить растворы из государственного стандартного образца (стандартного раствора), указанного в таблице 2. Подготавливают фоновый раствор 0,001 % L-цистеина, основной раствор, методом разбавления стандартного раствора фоновым, и калибровочные растворы разной концентрации, методом добавления к основному раствору дистиллированной воды, раствора серной кислоты и раствора хлорида олова.

## 8 Проведение поверки


### 8.1 Внешний осмотр

8.1.1 Проверку проводят визуально. Проверяют соответствие расположения органов управления, надписей и обозначений требованиям технической документации; отсутствие механических повреждений на корпусах анализаторов ртути, влияющих на их работоспособность; чистоту гнезд, разъемов и клемм.

8.2.2 Анализаторы ртути считаются прошедшими операцию поверки, если корпус, внешние элементы, органы управления и индикации не повреждены, отсутствуют механические повреждения и ослабления элементов конструкции.

### 8.2 Опробование

8.2.1 Для включения анализатора ртути на задней панели прибора необходимо перевести главный выключатель (рисунок 1 позиция 2) из положения (0) в положение (I), затем открыть переднюю панель и перевести выключатель, указанный на рисунке 2 позиция 5, из положения (0) в положение (I).

8.2.2 Запускают на персональном компьютере (ПК) управляющую программу программного обеспечения WA5Win нажатием кнопки в рабочем окне иконки .

8.2.3. При запуске программного обеспечения WA5Win отображается стартовое окно проверки системы и выполняется проверка оборудования «Equipment-Check/Проверка оборудования».

8.2.4 Для проверки скорости потока, необходимо запустить насос подачи газа и отрегулировать скорость потока в диапазоне от 0,49 до 0,51 л/мин с помощью игольчатого клапана, указанного на рисунке 4. Результат регулирования отображается на экране ПК. Если скорость потока стабильна в диапазоне от 0,49 до 0,51 л/мин в течение 5 секунд, то программа автоматически переходит к следующему пункту проверки.

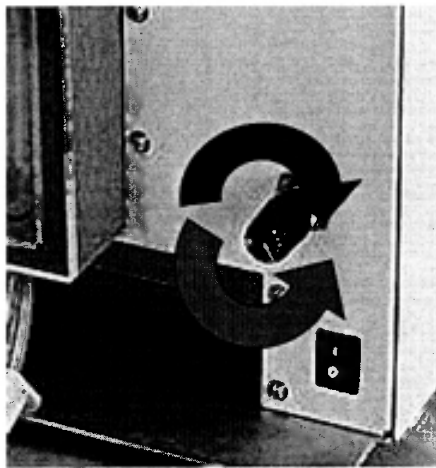


Рисунок 4 - Регулирование скорости потока

8.2.5. Проверка системы работы нагревательных элементов коллектора Н1 и Н2 проходит автоматически и переходит к следующему шагу поверки, если температура нагревателей достигает или превышает 150 °С в течение минуты.

8.2.6 Необходимо проверить герметичность соединений, для этого нужно отсоединить STD порт (рисунок 2 позиция 1), прикрепить гибкую трубку, которая входит в комплектность анализатора в соответствии с описанием типа в наборе трубок, и согнуть её, как указано на рисунке 5, чтобы замедлить поток газа-носителя, скорость потока отображается на экране ПК. Если при проверке герметичности скорость потока находится в диапазоне от 0 до 0,03 л/мин, то программа автоматически переходит к следующему пункту проверки.

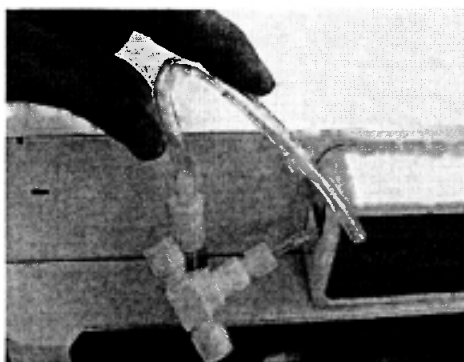


Рисунок 5 - Проверка герметичности

После завершения проверки отогнуть гибкую трубку и присоединить STD порт, как указано на рисунке 2 позиция 1. Отгибать гибкую трубку необходимо постепенно, так как вещество коллектора может попасть в систему, после чего проведение измерения становится невозможным.

8.2.7 Проверка устойчивости базовой линии проходит автоматически, при этом оценивается уровень дрейфа. Если интенсивность дрейфа находится в диапазоне от 0 до 0,002 единиц интенсивности в течение 30 секунд, то программа автоматически переходит к следующему пункту проверки.

8.2.8 Проверка работы анализатора ртути производится автоматически измерением фонового раствора. Если при измерении фонового раствора результат измерения не более 0,001 единиц интенсивности, то программа автоматически переходит к следующему пункту проверки.

8.2.9 Проверка напряжения аналогоцифрового преобразователя оптической системы на входе в детектор (Sig1, Sig2) и на выходе из детектора (Ref) производится автоматически. Если напряжение на входе не более 0,5 В, а на выходе находится в диапазоне от 3,5 до 4,5 В, то проверка системы завершается и отображается окно с результатами «Проверки оборудования» («Equipment Check»), как указано на рисунке 6.

Result of Equipment Check		
Item	Result	Remark
FLOWTEST	PASS	
H1TEST	PASS	
H2TEST	PASS	
LEAKTEST	PASS	
SIG1TEST	PASS	Sig1 4.00V
REFTEST	PASS	Ref 4.00V
SIG2TEST	PASS	Sig2 4.00V
DRIFTTEST	PASS	485.00000000
BLANKTEST	PASS	485.00000000

Рисунок 6 - Результаты проверки оборудования

8.2.10 Анализаторы ртути считаются выдержавшими операцию опробования, если все этапы проверки пройдены без сообщений об ошибках.

### 8.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения

8.3.1 Проверяют соответствие идентификационных данных программного обеспечения сведениям, приведенным в описании типа на анализаторы ртути и в таблице 3 настоящей методики поверки.

8.3.2 Для просмотра идентификационных данных программного обеспечения необходимо в рабочем окне выбрать кнопку «Help /Помощь» и выбрать кнопку «About/О программе». После чего на экране отображается наименование и номер версии программного обеспечения.

8.3.3 Анализаторы ртути считаются прошедшими операцию проверки, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	WA5Win
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не менее	1.3
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)	-

## 8.4 Определение метрологических характеристик

### 8.4.1 Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерений массовой концентрации ртути

8.4.1.1 Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии является относительным, поэтому соотношение величины сигнала от концентрации устанавливают с помощью калибровочного графика.

Анализаторы работают в двух диапазонах измерений концентраций: Нижний («Low») – от 6,00 до 500,00 нг/л; Верхний («High») – от 500,00 до 50000,00 нг/л. Построение калибровочного графика измерений производится при помощи анализа растворов ртути (калибровочных растворов), приготовленных в соответствии с методикой приготовления (приложение 2 п. 7.4), с концентрациями 6,25; 25,00; 125,00; 250,00; 500,00 нг/л для нижнего предела диапазона измерений и 500,00; 5000,00; 12500,00; 25000,00; 50000,00 нг/л для верхнего предела диапазона.

8.4.1.2 Для проведения анализа необходимо на ПК запустить работу программного обеспечения анализатора ртути WA5Win, двойным нажатием левой кнопки мыши на иконку



на рабочем столе, при этом откроется рабочее окно программы, указанное на рисунке 7.

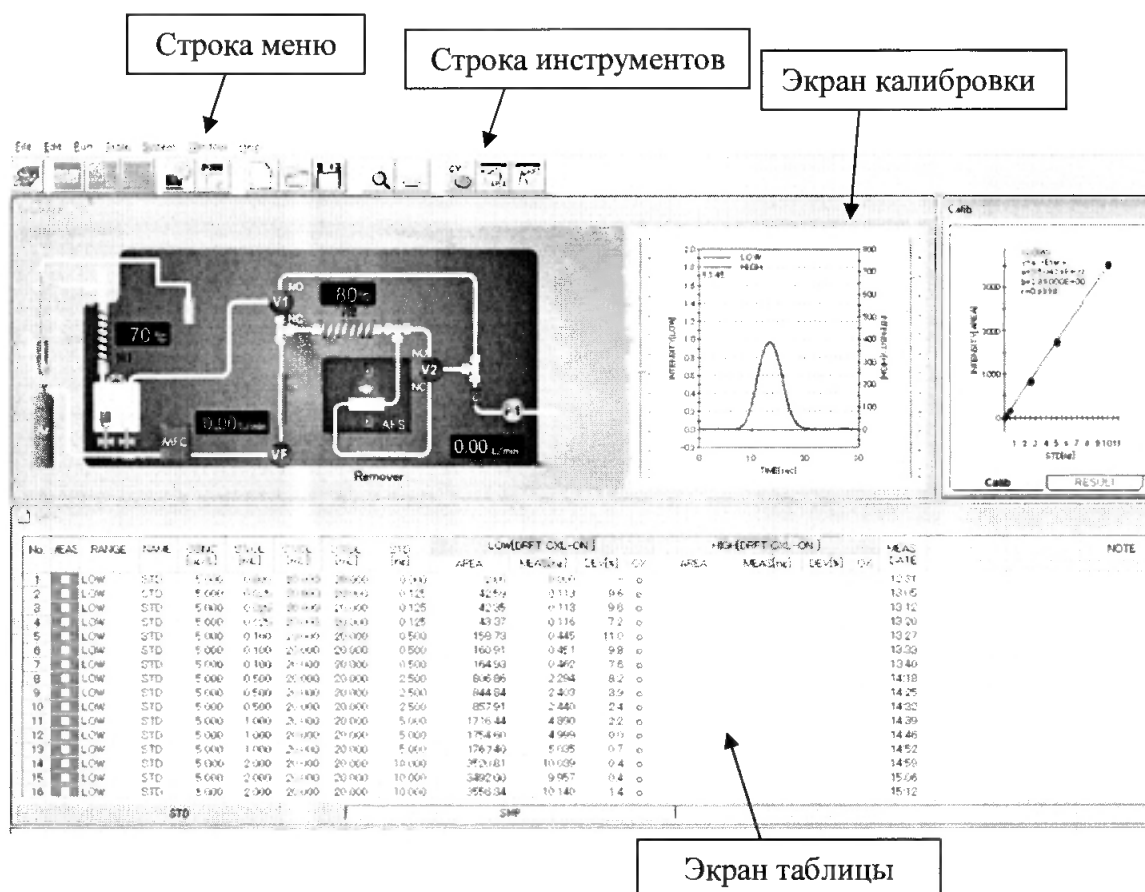



Рисунок 7 – Рабочее окно программы



8.4.1.3 В строке инструментов выбрать значок , чтобы отобразить «Условие измерения/Measurement Condition» (рисунок 8). В настройке условий измерения в графе «Анализируемый образец/SMP» выберите «Прямое введение пробы/Direct sampling», подача «Стандартного образца/STD» задается по умолчанию через «Трубу коллектора/Collector tube». При выборе «Прямое введение пробы/Direct sampling», открывается диалоговое окно «Условия прямого введения пробы/Direct sampling condition», где параметр «Время отбора проб/Sampling time» по умолчанию устанавливается 2 мин. Также возможно задать «Повторное измерение проб с низкой концентрацией/Re-measurement function for low concentration», поставив отметку в строке «Включить/Enable», а затем установить «Время отбора проб/Sampling time», которое по умолчанию задается 15 мин., и минимальный уровень концентрации пробы «Пороговый уровень/Threshold level», при котором автоматически происходит повторный отбор пробы, по умолчанию задается 0,2000 нг/л.

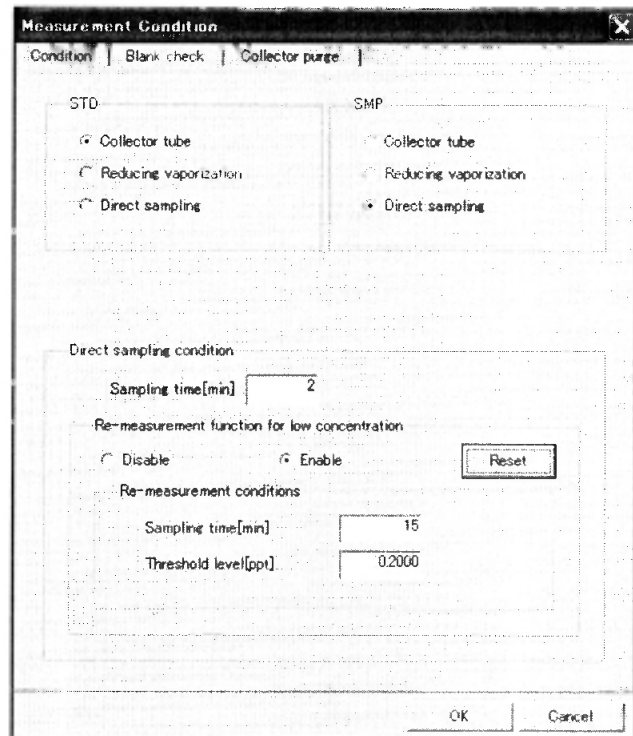


Рисунок 8 - Условия измерений

8.4.1.4 Далее вернуться в рабочее окно программы и на Экране таблицы задать параметры стандартного образца, для этого щелкните вкладку «Стандартного образца/STD» в нижней части окна таблицы (рисунок 5). «Метод измерения стандартного образца/Measuring method of standard sample» задаем как «Выпаривание» («Vaporization»), при этом на экране таблицы отображаются колонки, указанные на рисунке 9.

No.	MEAS	RANGE	NAME	CONC [mg/L]	S.VOL [mL]	C.VOL [mL]	D.VOL [mL]	STD [ng]
1	<input checked="" type="checkbox"/>	LOW	STD	0.010	0.000	20.000	20.000	0.000
2	<input checked="" type="checkbox"/>	LOW	STD	0.010	0.200	20.000	20.000	2.000
3	<input checked="" type="checkbox"/>	LOW	STD	0.010	0.400	20.000	20.000	4.000
4	<input checked="" type="checkbox"/>	LOW	STD	0.010	1.000	20.000	20.000	10.000
5	<input type="checkbox"/>		STD					

Рисунок 9 – Строка наименований граф экрана таблицы

где CONC - концентрация основного раствора, приготовленного в соответствии с п. 7 приложения 2, нг/л;

S.VOL – объем государственного стандартного образца ГСО 7343-96 в импинджере, мл;

C.VOL – общий объем приготовленного основного раствора, мл;

D.VOL – объем основного раствора в импинджере, отобранного из общего объема приготовленного основного раствора, мл.

8.4.1.5 В колонке «Измерение/MEAS» отметить галочкой образцы, которые необходимо измерить, затем в графе «Диапазон/RANGE» выбрать диапазон измерений «Нижний/LOW» или «Верхний/HIGH».

8.4.1.6 В колонке C.VOL ввести общий объем приготовленного основного раствора, в колонке D.VOL объем основного раствора в импинджере, отобранного из общего объема приготовленного основного раствора. В колонках CONC и STD укажите концентрацию основного и калибровочного раствора ртути из таблицы 3. Колонка S.VOL (необходимый объем основного раствора) рассчитывается программой.

Таблица 3 - Калибровочные растворы ртути


Диапазон	Концентрация калибровочного раствора ртути (STD), нг/л	Концентрация основного раствора ртути (CONC), нг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл
Нижний	6,25	$5,00 \cdot 10^3$	0,025
	25,00		0,100
	125,00		0,500
	250,00		1,000
	500,00		2,000
Верхний	500,00	$1000,00 \cdot 10^3$	2,000
	$5,00 \cdot 10^3$		0,100
	$12,50 \cdot 10^3$		0,250
	$25,00 \cdot 10^3$		0,500
	$50,00 \cdot 10^3$		1,000

8.4.1.7 Перед началом анализа необходимо заменить STD порт на кварцевую трубку входящую в комплектность в набор для анализа жидких проб методом восстановления/испарения в соответствии с описанием типа на анализаторы.

Для подтверждения нижнего и верхнего диапазона измерений выбирали из калибровочных растворов в качестве контрольных растворы с концентрациями 7,5; 500,0 нг/л и 2500,0; 47500,0 нг/л. Перед измерением контрольных растворов стандартного образца следует измерить несколько раз дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72, указанную в таблице 2, в качестве нуля для полной очистки системы и точности измерений.

8.4.1.8 Каждый из калибровочных растворов с концентрацией, указанной в таблице 3, необходимо готовить непосредственно перед измерением так как стабильность раствора ухудшается со временем.

Подготовленный в соответствии с методикой приготовления (приложение 2 п. 7.4) к анализу калибровочный раствор в импинджере и подсоединить к анализатору как указано на рисунке 3.

8.4.1.9 Для начала измерений необходимо нажать значок , после чего отобразится окно для установки имени файла, в котором будут автоматически сохранены данные измерений (рисунок 10). Измерение начинается при нажатии «Сохранить» («Save»).

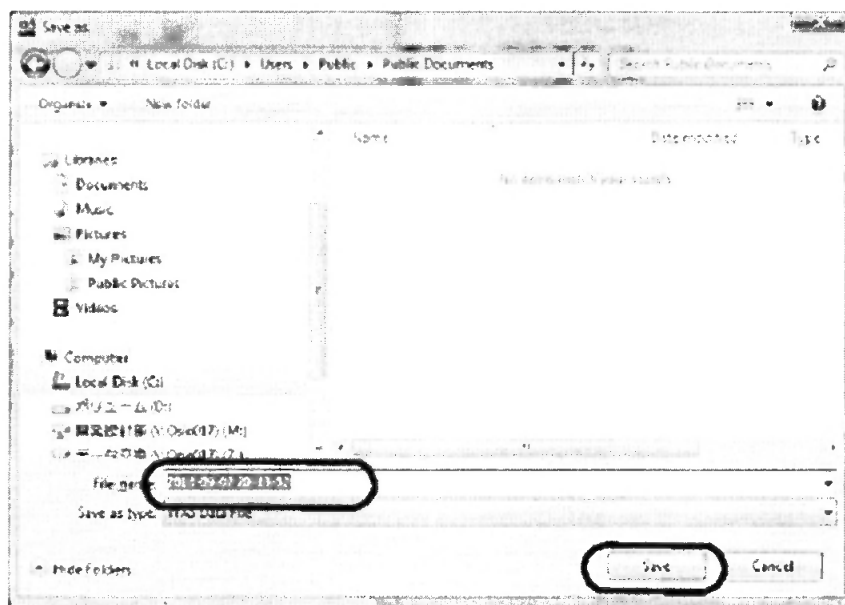


Рисунок 10 - Окно для установки имени файла

Проводят по три измерения каждого калибровочного раствора, после каждого измерения калибровочная кривая автоматически обновляется.

8.4.1.10 После построения калибровочного графика в рабочем окне программы необходимо выбрать вкладку «Условия измерения/Measurement Condition» и переключить таблицу в режим измерения «Анализируемого образца/Unknow sample».

8.4.1.11 В рабочее окно программы, в нижней части окна таблицы, перейти в вкладку «SMP» для того, чтобы ввести параметры измерения образца (рисунок 11).



Рисунок 11

8.4.1.12 Повторить действия п. 8.4.1.5.

8.4.1.13 В колонке C.VOL ввести общий объем приготовленного основного раствора, в колонке D.VOL объем основного раствора в импинджере, отобранного из общего объема приготовленного основного раствора. В колонках CONC и STD укажите концентрацию основного и контрольного раствора ртути из таблицы 4. Колонка S.VOL (необходимый объем основного раствора) рассчитывается программой.

Таблица 4. Контрольные растворы ртути

Диапазон	Концентрация контрольного раствора ртути, нг/л	Концентрация основного раствора ртути (CONC), нг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл
Нижний	7,50	$5,00 \cdot 10^3$	0,030
	500,00		2,000
Верхний	2500,00	$1000,00 \cdot 10^3$	0,050
	47500,00		0,950

8.4.1.14 Повторить действия п. 8.4.1.7 с концентрациями, указанными в таблице 4

8.4.1.15 Провести по пять измерений контрольных растворов, с концентрациями указанными в таблице 4, для подтверждения диапазона измерений массовой концентрации от 6,0 до 50000,0 нг/л.

8.4.1.16 Рассчитывают среднее значение массовой концентрации ртути, нг/л, по формуле (1):

$$\bar{C}_{Hg} = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i}{5} \quad (1)$$

где  $C_i$  – измеренное значение концентрации ртути в контрольных растворах, нг/л.

8.4.1.17 Для каждого контрольного раствора ртути вычисляют относительную погрешность измерений, нг/л, по формуле (2):

$$\delta = \frac{C_{\text{контр}} - \bar{C}_{Hg}}{C_{\text{контр}}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где  $\bar{C}_{Hg}$  – среднее значение массовой концентрации ртути, нг/л;

$C_{\text{контр}}$  – концентрация контрольного раствора ртути (таблица 4), нг/л.

8.4.1.18 Анализаторы ртути считаются выдержавшими операцию поверки, если диапазон измерений массовой концентрации ртути составляет от 6,00 до 50000,00 нг/л, а значения относительной погрешности измерений массовой концентрации не превышают  $\pm 10 \%$ .

#### 8.4.2 Определение пределов обнаружения массовой концентрации ртути

8.4.2.1 По построенному в п.п. с 8.4.1.1 по 8.4.1.9 калибровочному графику проводят пятикратное измерение дистиллированной воды аналогично измерениям контрольных точек в п.п. с 8.4.1.9 по 8.4.1.15.

8.4.2.2 Рассчитывается среднее арифметическое измеренных значений, по формуле (1).

8.4.2.3 Рассчитывается стандартное отклонение, нг, вычисляется по формуле (3):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_{Hg})^2}{n-1}} \quad (3)$$

где  $C_i$  – измеренное значение концентрации ртути в контрольном растворе, нг/л;

$\bar{C}_{Hg}$  – среднее арифметическое значение массовой концентрации ртути, нг/л;  
 $n$  – количество измерений.

8.4.2.4 Пределы обнаружения элемента, нг/л, вычисляются по формуле (4):

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{хол}} + kS \quad (4)$$

где  $C_{\text{хол}}$  – измеренное значение массовой концентрации ртути, полученное при проведении холостого опыта, без содержания ионов ртути в анализируемой пробе, нг/л.

$k$  – константа, при доверительной вероятности ( $P = 0,99$ )  $k = 3$ .

8.4.2.5 Анализаторы ртути считаются выдержавшими операцию поверки, если пределы обнаружения массовой концентрации ртути в диапазонах от 6,00 до 500,00 нг/л и от 500,00 нг до 50000,00 нг/л не превышают значений 2,50 нг/л и 52,50 нг/л соответственно.

## 9 Оформление результатов поверки

9.1 Результаты поверки заносятся в протокол (форма протокола приведена в приложении 1 настоящей методики поверки).

9.2 Анализаторы ртути, прошедшие поверку с положительным результатом, признаются годными. На них выдается свидетельство о поверке установленной формы с указанием полученных по п.п. 8.4.1 - 8.4.2 фактических значений метрологических характеристик анализаторов ртути и наносят знак поверки (место нанесения указано в описании типа) согласно Приказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015г. «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке», и анализаторы ртути допускают к эксплуатации.

9.3 Анализаторы ртути, прошедшие поверку с отрицательным результатом, признаются непригодными, не допускаются к применению и на них выдается извещение о непригодности с указанием причин. Свидетельство о предыдущей поверке и знак поверки аннулируют и выписывают «Извещение о непригодности» с указанием причин в соответствии с требованиями Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015г.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИОФИ»

А.В. Иванов

Начальник сектора ФГУП «ВНИИОФИ»

А.Н. Шобина

Старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИОФИ»

Я.И. Ермакова

Инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

В.А. Кормилицына

**ПРОТОКОЛ**

**первичной / периодической поверки**

от « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 201\_\_ года

**Средство измерений:** Анализаторы ртути WA-5F  
(Наименование СИ, тип)

**Зав. №** \_\_\_\_\_ **№/№** \_\_\_\_\_  
Заводские номера блоков

**Принадлежащее** \_\_\_\_\_  
Наименование юридического лица, ИНН

**Поверено в соответствии с методикой поверки МП 060.Д4-17 «ГСИ. Анализаторы ртути WA-5F. Методика поверки», утвержденной ФГУП «ВНИИОФИ» «07» ноября 2017 г.**

\_\_\_\_\_ Наименование документа на поверку, кем утвержден (согласован), дата

**С применением эталонов** \_\_\_\_\_  
(наименование, заводской номер, разряд, класс точности или погрешность)

**При следующих значениях влияющих факторов:**  
(приводят перечень и значения влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

- температура окружающего воздуха, °С от + 15 до + 25;
- относительная влажность воздуха, % от 10 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 96 до 104

**Получены результаты поверки метрологических характеристик:**

Таблица 1 – Результаты измерений диапазона и предела допускаемой абсолютной погрешности измерения массовой концентрации ртути

Наименование	Значение			
	Диапазон измерений			
	Нижний		Верхний	
Требования технической документации, нг/л	от 6,00 до 500,00		от 500,00 до 50000,00	
Концентрация контрольного раствора ртути, нг/л				
Результат измерений концентрации ртути, нг/л				
Среднее значение, нг/л				
Предел допускаемой относительной погрешности измерения концентрации ртути, %				
Требования технической документации, %	± 10			

Таблица 2 - Результаты измерений предела обнаружения ртути

Наименование	Значение	
	Нижний	Верхний
Диапазон измерений массовой концентрации ртути, нг/л	от 6,00 до 500,00	от 500,00 до 50000,00
Результат измерений концентрации ртути, нг/л		
Среднее значение, нг/л		
Предел обнаружения массовой концентрации ртути, нг/л		
Требования технической документации, нг/л	2,50	52,5

**Рекомендации** \_\_\_\_\_

Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

**Исполнители:** \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ подписи, ФИО, должность

## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ РТУТИ НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ГСО 7343-96

### 1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления растворов ионов ртути на основе разбавления ГСО 7343-96. Растворы ионов ртути предназначены для поверки анализатора ртути WA-5F. Значение массовой концентрации ионов ртути в экземпляре стандартного образца 1,0 мг/л.

### 2 Нормы и погрешности

2.1 Характеристики погрешности растворов ионов ртути оценивают по процедуре приготовления с учетом всех составляющих погрешностей, вносимых на каждой стадии приготовления растворов ионов ртути.

2.2 Настоящая методика обеспечивает получение растворов ионов ртути с погрешностью значений ионов ртути, не превышающих при доверительной вероятности  $P=0,95$  доверительных интервалов абсолютной погрешности ( $\pm\Delta_A$ ) при соблюдении всех регламентированных условий.

### 3 Средства измерений, приборы и реактивы

3.1 Колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74.

3.2 1-канальный механический дозатор «ВЮНИТ М1000» с варьируемым объемом дозирования от 0,1 до 1 см<sup>3</sup>, предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения фактического объема дозы при температуре от 20 до 24 °С составляет от 0,3 до 0,7 %, пределы допускаемой систематической составляющей дополнительной относительной погрешности дозаторов при отклонении температуры окружающего воздуха от 22 °С не более  $\pm 2,0$  % на каждые 10 °С или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29228-91.

3.3 Стандартный образец состава водных растворов ионов ртути (II) ГСО 7343-96.

3.4 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

3.5 L-цистеин для биохимии производства компании Merck.

3.6 ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия.

3.7 ГОСТ 10157-2016 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.

3.8 ГОСТ 14262-78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия.

3.9 ГОСТ 36-78 Реактивы. Олово двуххлористое 2-водное. Технические условия.

### 4 Требования безопасности





раствором L-цистеина. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз.

#### 7.4 Приготовление калибровочных растворов ртути

Приготовление калибровочных растворов для создания калибровочного графика необходимо производить непосредственно перед измерением. Приготовление каждого раствора происходит в импинджере при помощи механических дозаторов. В импинджер помещают раствор основного стандартного образца с L-цистеином, отобранный дозатором, в объеме указанном в таблице 1 приложения 2. Отобранный в импинджер стандартный раствор разбавляют дистиллированной водой до 20 мл. К полученному раствору приливают 1 мл раствора серной кислоты, разбавленного дионизованной водой в соотношении 1:1. Затем прилить 1 мл 10 % раствора хлорида олова, разбавленного дионизованной водой. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз.

Таблица 1 - Калибровочные растворы ртути

Диапазон	Концентрация калибровочного раствора ртути (STD), нг/л	Концентрация основного раствора ртути (CONC), нг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл
Нижний	6,25	$5,00 \cdot 10^3$	0,025
	25,00		0,100
	125,00		0,500
	250,00		1,000
	500,00		2,000
Верхний	500,00	$1000,00 \cdot 10^3$	2,000
	5000,00		0,100
	12500,00		0,250
	25000,00		0,500
	50000,00		1,000

### 8 Оценка метрологических характеристик растворов ионов ртути

8.1 Значения пределов абсолютной погрешности значения массовой концентрации ионов ртути ( $\Delta_A$ ) в растворах, рассчитывают по формуле (1):

$$\Delta_A = (\delta \cdot X)/100 \quad (1)$$

где  $\delta$  - относительная погрешность приготовления растворов, рассчитываемая по формуле (2), %:

X - концентрация приготовленных растворов, нг/л;

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2} \quad (2)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  - относительная погрешность приготовления растворов рассчитывается по формулам 3 и 4

$\delta_3$  – для основного раствора - погрешность значения ГСО, берут из паспорта, для калибровочных и контрольных растворов – рассчитанная погрешность основного раствора, из которого они готовятся.

8.2 Относительная погрешность приготовления растворов рассчитывается по формулам 3 и 4:

$$\delta_1 = (\Delta V_k / V_k) \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$\delta_2 = (\Delta V_d / V_d) \cdot 100, \% \quad (4)$$

где  $\Delta V_k$  – погрешность измерений объема мерной колбы, (берется в соответствии с ГОСТ 1770-74);

$V_k$  - объем мерной колбы , мл;

$\Delta V_d$  - погрешность измерений объема 1-канального механического дозатора, берется из паспорта;

$V_d$  - объем дозирования 1-канального механического дозатора, мл.

## 9 Оформление результатов

9.1 Рассчитанные значения метрологических характеристик приготовленных растворов ионов ртути приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ раствора	Концентрация растворов ионов ртути, нг/л	Относительная погрешность значения растворов ионов ртути, $\Delta_A$ , %
1	$1000,00 \cdot 10^3$	1,22
2	5000,00	1,42
3	6,25	1,48
4	25,00	1,48
5	125,00	1,48
6	250,00	1,48
7	500,00	1,48
8	5000,00	1,29
9	12500,00	1,29
10	25000,00	1,29
11	50000,00	1,29