

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель директора по инновациям
ФГУП «ВНИИОФИ»

И.С. Филимонов
«15» января 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

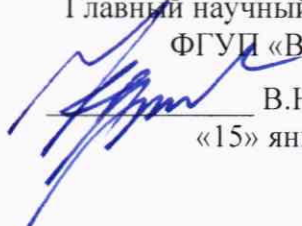
Анализаторы ртути WA-5A

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 008.Д4-20

Главный метролог
ФГУП «ВНИИОФИ»


С.Н. Неода
«15» января 2020 г.

Главный научный сотрудник
ФГУП «ВНИИОФИ»


В.Н. Крутиков
«15» января 2020 г.

1 Введение

Настоящая методика поверки распространяется на Анализаторы ртути WA-5A (далее по тексту – анализаторы ртути), предназначенные для определения массовой концентрации ртути в анализируемых пробах в условиях лаборатории, и устанавливает порядок, методы и средства проведения первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

2 Операции поверки

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

Таблица 1 – Операции при проведении первичной и периодической поверок

№ 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 - Средства поверки

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 (II) (ГСО 7343-96)	Аттестованное значение массовой концентрации ионов ртути от 0,95 до 1,05 мг/см ³ Границы относительной погрешности концентрации элемента ± 1 % при доверительной вероятности P=0,95
Вспомогательное оборудование		
8.4	Колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74	Номинальная вместимость мерной колбы 50 см ³
		Номинальная вместимость мерной колбы 1000 см ³

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336-82	-
Весы электронные Explorer EP114С (далее - весы) регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 16313-03	Предел взвешивания 110 г Цена поверочного деления 1 мг Предел допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,75$ мг
Дозаторы автоматические и механические одноканальные «ВЮНИТ» (далее – механический дозатор) регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 36152-12	Объем дозирования от 0,1 до 1,0 мл; допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре (22 ± 2) °С составляет от 0,6 до 2,0 %
	Объем дозирования от 1,0 до 10,0 мл; допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре (22 ± 2) °С составляет от 0,6 до 3,0 %
	Объем дозирования от 0,020 до 0,20 мл; допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре (22 ± 2) °С составляет от 0,6 до 2,5 %
Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72	pH воды от 5,4 до 6,6
L-цистеин (α -амино- β -меркапто пропионовая кислота)	Массовая доля L-цистеина не менее 98,0 %
Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84	Массовая доля азотной кислоты не менее 70 %
Кислота серная по ГОСТ 14262-78	Массовая доля серной кислоты (H_2SO_4) от 93,5 до 95,6 %
Олово двухлористое 2-водное по ТУ 6-09-5393-88	Массовая доля хлорида олова, 2-водного ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) не менее 99 %.

3.2 Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть аттестованы (поверены) 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 при 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, прошедших обучение на право проведения поверки по требуемому виду измерений.

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 при 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 12.1.019-2017. 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 анализаторов ртути должна быть защищена от колебаний и пиков сетевого напряжения, вблизи не должны устанавливаться искровые генераторы.

5.3 При выполнении поверки должны соблюдаться требования руководства по эксплуатации на анализаторы ртути.

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; |
| - напряжение, В | от 187 до 240; |
| - частота, Гц | от 49 до 51. |

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

6.3 Рядом с анализаторами ртути 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 В соответствии с руководством по эксплуатации подключить анализатор ртути к персональному компьютеру (ПК) при помощи кабеля из комплектности анализатора ртути.

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

7.3 Подготовить импинджер к измерениям в соответствии с руководством по эксплуатации на анализаторы ртути. Импинджер, из набора для анализа жидких проб методом восстановления/испарения, входит в комплектность анализатора ртути, состоит из внешней и внутренней трубки, которые герметично соединяются между собой при помощи шлифа.

7.4 Подсоединить импинджер к входному порту STD анализатора ртути (рисунок 1) в соответствии с руководством по эксплуатации.

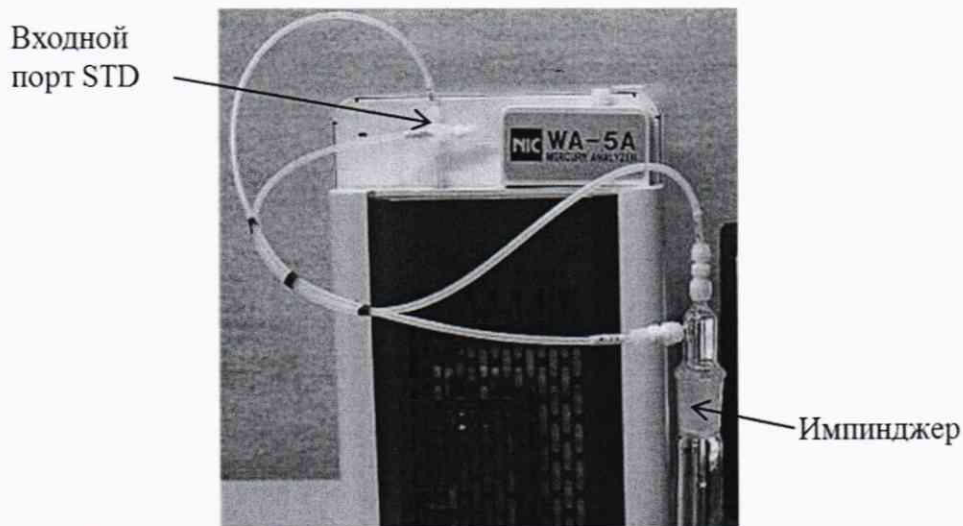


Рисунок 1 – Соединение импинджера с анализатором ртути

7.5 В соответствии с приложением Б подготовить растворы на основе государственного стандартного образца водного раствора ионов ртути (II) ГСО 7343-96 (далее - стандартного раствора), указанного в таблице 2. Подготавливают фоновый раствор 0,001 % L-цистеина, в соответствии с приложением Б; основной раствор ртути, методом разбавления стандартного раствора фоновым; калибровочные растворы ртути разной концентрации, методом добавления к основному раствору ртути дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72, раствора серной кислоты и 10 % раствора олова двухлористого 2-водного.

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.

8.1.2 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 анализатора ртути необходимо перевести главный выключатель из положения (0) в положение (I), затем на передней панели так же перевести выключатель из положения (0) в положение (I).

8.2.2 Запустить 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 После завершения проверки системы отображается окно с результатами «Проверки оборудования» («Equipment Check»), как указано на рисунке 2.

ResultofEquipmentCheck		
Item	Result	Remark
FLOWTEST	PASS	
H1TESTPASS	H2TEST	
PASS	LEAKTEST	
PASS		
SIGTEST	PASS	Sig.4.00V ¹¹
REFTEST	PASS	Ref400V
SIG2 TEST	PASS	Sig2A.00V
DRIFTTEST	PASS	+88.00000000
BLANKTEST	PASS	+88.00000000

Exit

Рисунок 2 - Результаты проверки оборудования

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

Таблица 3 - Идентификационные данные

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-абсорбционной спектроскопии является относительным, поэтому соотношение величины сигнала от концентрации устанавливают с помощью калибровочного графика.

Анализаторы ртути работают в двух режимах измерений концентрации: низкий («LOW») и высокий («HIGH»). Переключение между режимами происходит автоматически при определении концентрации. Измерение в режиме «LOW» производится при концентрации в диапазоне от 5,0 до 500,0 нг/л включительно, в режиме «HIGH» - свыше 500,0 до 50000,0 нг/л

Построение калибровочного графика производится при помощи анализа калибровочных растворов ртути, приготовленных в соответствии с приложением Б.

8.4.1.2 В программном обеспечении «WA5Win» (далее - ПО) открыть рабочее окно программы (рисунок 3).

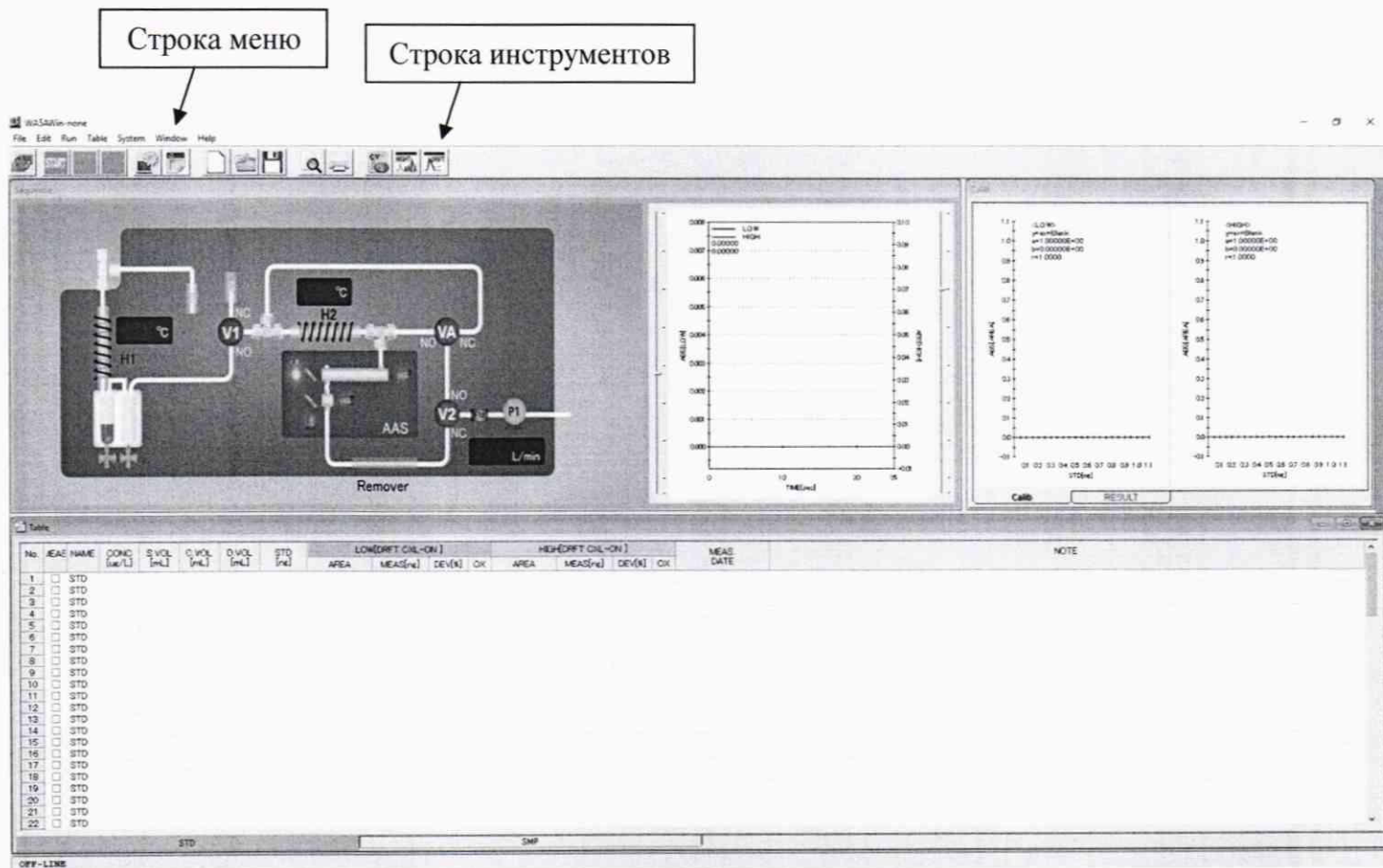



Рисунок 3 – Рабочее окно программы

8.4.1.3 В строке инструментов выбрать значок , чтобы отобразить «Условие измерения/Measurement Condition» (рисунок 4). 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» устанавливается 2 мин. Также возможно задать «Повторное измерение проб с низкой концентрацией/Re-measurement function for low concertation», поставив отметку в строке «Включить/Enable», а затем установить «Время отбора проб/Sampling time» 15 мин, и минимальный уровень концентрации ртути в растворе «Пороговый уровень/Threshold level» 0,20 нг/л, при котором автоматически происходит повторный отбор пробы. Нажать «Ok».

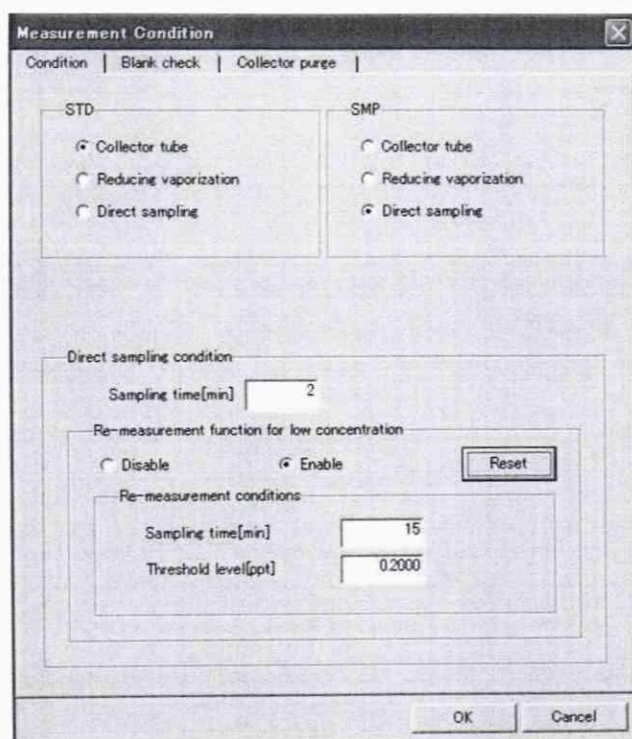


Рисунок 4 - Условия измерений

8.4.1.4 В рабочем окне программы (рисунок 3) в нижней части экрана задать параметры стандартного образца, для этого щелкните вкладку «Стандартного образца/STD», установить «Метод измерения стандартного образца/Measuring method of standard sample» - «Выпаривание» («Vaporization»), при этом отображается таблица, указанная на рисунке 5.

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 5

8.4.1.5 В колонке «Измерение/MEAS» отметить галочкой образцы, которые необходимо измерить, затем в графе «Диапазон/RANGE» установить режим измерений «Низкий/LOW» или «Высокий/HIGH». В колонках «D.VOL» и «C.VOL» установить значение 20 мл, в колонках «CONC» и «STD» укажите концентрацию основного и калибровочного раствора ртути в соответствии с таблицей 4. Значение в колонке «S.VOL» рассчитывается автоматически.


Таблица 4 – Калибровочные растворы ртути

Режим измерений	STD, нг	Концентрация калибровочного раствора ртути, нг/л	Концентрация основного раствора ртути (CONC), мг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл
«Низкий/LOW»	1	50,0	5,0	0,20
	2	100,0		0,40
	5	250,0		1,0
	10	500,0		2,0
«Высокий/HIGH»	10	500,0	1000,0	2,0
	100	5000,0		0,10
	250	12500,0		0,250
	500	25000,0		0,50
	1000	50000,0		1,0

8.4.1.6 Выполнить очистку анализатора ртути и кювет из комплекта в соответствии с руководством по эксплуатации. После завершения очистки анализатора ртути в рабочем окне нажать «Analysis» выбрать вкладку «STD», в столбце «Method» установить метод «STD».

8.4.1.7 Каждый калибровочный раствор ртути с концентрацией, указанной в таблице 4, необходимо готовить непосредственно перед измерением, так как стабильность раствора ртути ухудшается со временем.

Калибровочный раствор ртути подготовленный, в соответствии с приложением Б, помещают в импинджер и подсоединяют к анализатору ртути в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.4.1.8 Для начала измерений необходимо нажать значок , после чего отобразится окно для установки имени файла, в котором будут автоматически сохранены данные измерений (рисунок 6). Измерение начинается при нажатии «Сохранить» («Save»).

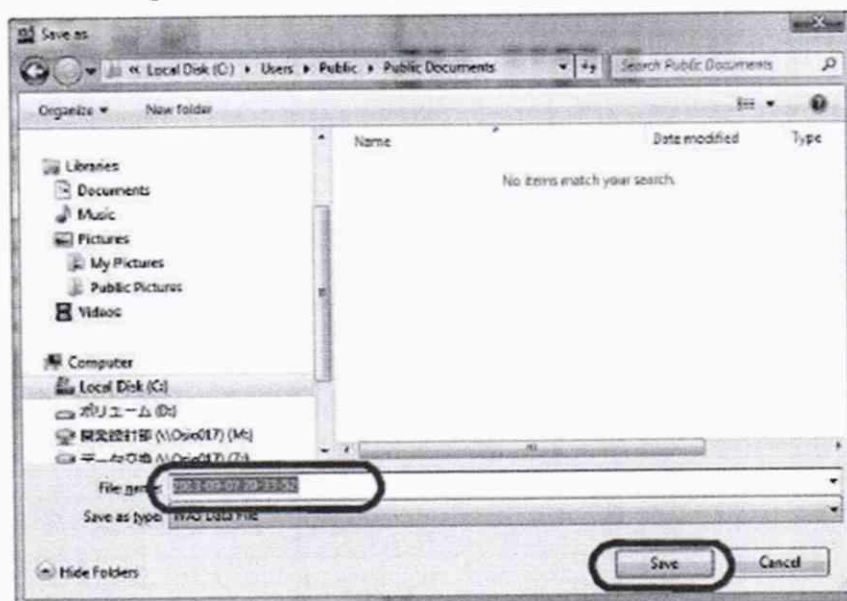


Рисунок 6 - Окно для установки имени файла

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

Производят построение калибровочных графиков для каждого режима в отдельности, где для режима «Низкий/LOW» в качестве нуля измеряют концентрацию ртути в дистиллированной воде.

8.4.1.9 После построения калибровочных графиков, в рабочем окне программы выбрать вкладку «Условия измерения/Measurement Condition» и переключить режим измерения на

«Анализируемый образец/Unknow sample», в нижней части окна, перейти из вкладки «STD» во вкладку «SMP» для введения параметров измерений образца (рисунок 7).



Рисунок 7

8.4.1.10 В колонке «Измерение/MEAS» отметить галочкой образцы, которые необходимо измерить, затем в графе «Диапазон/RANGE» выбрать режим измерений «Низкий/LOW» или «Высокий/HIGH».

8.4.1.11 В колонке «C.VOL» ввести общий объем приготовленного основного раствора ртути, в колонке «D.VOL» объем основного раствора ртути в импинджере, отобранного из общего объема приготовленного основного раствора ртути. В колонках «CONC» и «STD» укажите концентрацию основного и контрольного раствора ртути из таблицы 5.

Таблица 5 - Контрольные растворы ртути

Режим измерений	STD, нг	Концентрация контрольного раствора ртути, нг/л	Концентрация основного раствора ртути (CONC), мг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл
«Низкий/LOW»	1	50,0	500,0	0,20
	10	500,0		2,0
«Высокий/HIGH»	50	2500,0	1000,0	0,050
	1000	50000,0		1,0

* Диапазон измерений массовой концентрации ртути от 5,00 до 50,00 нг/л подтверждается линейностью калибровочного графика.

8.4.1.12 Каждый контрольный раствор ртути с концентрацией, указанной в таблице 5, необходимо готовить непосредственно перед измерением, так как стабильность раствора ртути ухудшается со временем.

8.4.1.13 Подготовленный, в соответствии с приложением Б, контрольный раствор ртути в импинджере, подсоединить к анализатору. Провести последовательно по пять измерений массовой концентрации ртути каждого контрольного раствора ртути, с концентрациями указанными в таблице 5.

8.4.1.14 Рассчитывают среднее значение массовой концентрации ртути каждого контрольного раствора ртути, нг/л, по формуле (1):

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

где C_i – измеренное значение массовой концентрации ртути, нг/л;
 n – количество измерений.

8.4.1.15 Для каждого контрольного раствора ртути вычисляют относительную погрешность измерений массовой концентрации ртути, %, по формуле (2):

$$\delta = \frac{C_{ном} - \bar{C}_{Hg}}{C_{ном}} \cdot 100, \quad (2)$$

где \bar{C}_{Hg} – среднее измеренное значение массовой концентрации ртути, нг/л;
 $C_{ном}$ – номинальное значение концентрации контрольного раствора ртути, нг/л.

8.4.1.16 Анализаторы ртути считаются прошедшими операцию поверки, если диапазон измерений массовой концентрации ртути составляет от 5,0 до 50000,0 нг/л, а значения относительной погрешности измерений массовой концентрации ртути не превышают $\pm 10\%$.

8.4.2 Определение пределов обнаружения массовой концентрации ртути

Для определения пределов обнаружения массовой концентрации ртути проводят холостой опыт, с использованием пробы, не содержащей ртути Государственного стандартного образца ГСО 7343-96. Операцию определения пределов обнаружения массовой концентрации ртути проводят аналогично определению массовой концентрации ртути в контрольных растворах ртути, с применением дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72 в качестве образца (холостой пробы).

8.4.2.1 Проводят пятикратное измерение концентрации ртути в дистиллированной воде с применением построенных в п.п. 8.4.1.8 калибровочных графиков. Для начала измерений необходимо нажать «Start», при завершении измерений в ПО отображаются значения массовой концентрации ртути.

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

8.4.2.3 Рассчитывается стандартное среднее квадратическое отклонение измеренных значений массовой концентрации ртути, нг/л, по формуле (3):

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

где $C_{хол}$ – измеренное значение массовой концентрации ртути в холостой пробе, нг/л;

$\bar{C}_{хол}$ – среднее арифметическое значение массовой концентрации ртути в холостой пробе, нг/л;

n – количество измерений.

8.4.2.4 Пределы обнаружения массовой концентрации ртути, нг/л, вычисляются по формуле (4):

$$C_{пр} = \bar{C}_{хол} + k \cdot S \quad (4)$$

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

8.4.2.5 Анализаторы ртути считаются прошедшими операцию поверки, если значения пределов обнаружения массовой концентрации ртути от 5,0 до 500,0 нг/л включительно не превышают значений $\pm 2,50$ нг/л и свыше 500,0 до 50000,0 нг/л не превышают $\pm 30,0$ нг/л.

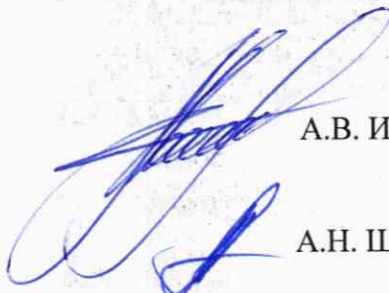
9 Оформление результатов поверки

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

9.2 Анализаторы ртути, прошедшие поверку с положительным результатом, признаются годными. На них выдаётся 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. На них 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»



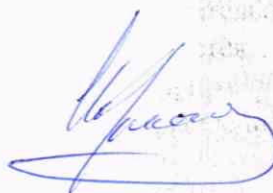
А.Н. Шобина

Старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИОФИ»



Я.И. Ермакова

Инженер 2 категории ФГУП «ВНИИОФИ»



В.А. Кормилицына

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(Обязательное)
к Методике поверки МП 008.Д4-20
«ГСИ. Анализаторы ртути WA-5A. Методика поверки»

ПРОТОКОЛ
первичной / периодической поверки
от « _____ » _____ 201__ года

Средство измерений: Анализаторы ртути WA-5A
Наименование СИ, тип (если в состав СИ входит несколько автономных блоков)

то приводят их перечень (наименования) и типы с разделением знаком «косая дробь» /)

Зав. № _____ **№/№** _____
Заводские номера блоков

Принадлежащее _____
Наименование юридического лица, ИНН

Поверено в соответствии с методикой поверки МП 008.Д4-20 «ГСИ. Анализаторы ртути WA-5A. Методика поверки», утвержденной ФГУП «ВНИИОФИ» «15» января 2020 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
- относительная влажность воздуха, %, не более
- атмосферное давление, кПа
- напряжение, В
- частота, Гц

Внешний осмотр: _____

Проверка идентификации программного обеспечения:

Таблица А.1 - Идентификационные данные программного обеспечения

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

Опробование: _____

Получены результаты поверки метрологических характеристик:

Наименование характеристики	Результат	Требования методики поверки
Диапазон измерений массовой концентрации ртути, нг/л		от 5 до 50000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации ртути, %		± 10
Пределы обнаружения массовой концентрации ртути, не более, нг/л, в диапазоне: - от 5 до 500 нг/л вкл. - св. 500 до 50000 нг/л		$\pm 2,5$ $\pm 30,0$

Рекомендации _____

Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители: _____

подписи, ФИО, должность

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

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления растворов ртути на основе разбавления ГСО 7343-96. Растворы ртути предназначены для поверки анализатора ртути WA-5A. Значение массовой концентрации ртути в экземпляре стандартного образца от 0,95 до 1,05 мг/см³.

Б.2 Нормы и погрешности

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

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

Б.3 Средства измерений, приборы и реактивы

Допускается применение других средств измерений, приборов и реактивов, не приведенных в п. Б.3, обеспечивающих процедуру приготовления растворов ртути для проведения поверки анализаторов ртути с требуемой точностью.

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

Б.3.2 Дозаторы автоматические и механические одноканальные «ВІОНІТ» (далее – пипет-дозатор):

Объем дозирования от 0,1 до 1,0 мл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет от 0,6 до 2,0 % ;

Объем дозирования от 1,0 до 10,0 мл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет от 0,6 до 3,0 %;

Объем дозирования от 0,020 до 0,20 мл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет от 0,6 до 2,5 %.

Б.3.3 Стандартный образец состава водных растворов ртути (II) ГСО 7343-96. Аттестованное значение массовой концентрации ртути от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы относительной погрешности концентрации элемента $\pm 1\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$.

Б.3.4 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72. «Вода дистиллированная. Технические условия.» рН воды от 5,4 до 6,6.

Б.3.5 L-цистеин (α -амино- β -меркапто пропионовая кислота). Массовая доля L-цистеина не менее 98,0 %.

Б.3.6 Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84. Технические условия. Массовая доля азотной кислоты не менее 70 %.

Б.3.7 Кислота серная по ГОСТ 14262-78. Технические условия. Массовая доля серной кислоты (H_2SO_4) от 93,5 до 95,6 %.

Б.3.8 Олово двуххлористое 2-водное по ТУ 6-09-5393-88. Технические условия. Массовая доля хлорида олова, 2-водного ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) не менее 99 %.

Б.3.9 Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336-82.

Б.3.10 Весы электронные Explorer EP114C (далее - весы). Предел взвешивания 110 г, цена поверочного деления 1 мг, предел допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,75$ мг.

Б.4 Требования безопасности

Применение ГСО 7343-96 не требует соблюдения каких-либо специальных мер безопасности. Необходимо соблюдать только требования инструкций по технике безопасности при работе в химической лаборатории.

Б.5 Требования к квалификации оператора

К приготовлению растворов ртути и вычислениям допускают лиц, имеющих квалификацию инженера-химика или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

Б.6 Условия приготовления растворов

Б.6.1 Приготовление растворов проводят при соблюдении в лаборатории следующих условий:

- | | |
|---------------------------------------|------------------|
| - температура окружающего воздуха, оС | от + 15 до + 25; |
| - относительная влажность воздуха, % | от 45 до 75; |

- атмосферное давление, кПа от 96 до 104;
- напряжение, В от 187 до 240;
- частота, Гц от 49 до 51.

Б.7 Приготовление растворов

Б.7.1 Приготовление фонового раствора 0,001 % L-цистеина:

Отвесить 10 мг L-цистеина $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (не цистина) в стаканчике для взвешивания по ГОСТ 25336-82 на весах. Затем пересыпать навеску в мерную объемом колбу 1000 мл. Стаканчики для взвешивания ополаскивают дистиллированной водой, сливая дистиллированную воду с остатками навески в колбу объемом 1000 мл. Колбу наполняют дистиллированной водой на $\frac{2}{3}$ объема и растворяют навеску, осторожно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Затем пипет-дозатором добавить в колбу 2 мл азотной кислоты, довести до метки дистиллированной водой. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз. Хранить раствор в прохладном темном месте.

Б.7.2 Приготовление основного раствора ртути с концентрацией 5,0 мг/л.

Основной раствор ртути готовится и используется непосредственно в день проведения измерений (поверки). Вскрыть ампулу ГСО 7343-96 с массовой концентрацией ионов ртути (II). Отобрать из ампулы пипет-дозатором 0,5 мл раствора с концентрацией ртути 1000,0 мг/л. Перенести в мерную колбу объемом 100 мл и довести до метки фоновым раствором 0,001 % L-цистеина. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз.

Б.7.3 Приготовление 10 % раствор хлорида олова

Отобрать пипет-дозатором 0,1 мл олова двуххлористого 2-водного, перенести в мерную колбу объемом 100 мл и довести до метки дистиллированной водой. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз.

Б.7.4 Приготовление раствора серной кислоты

В мерную колбу объемом 100 мл поместить 50 мл дистиллированной воды и 50 мл серной кислоты. Закрывать колбу пробкой и перемешать её содержимое, переворачивая 10 раз.

Б.7.5 Приготовление калибровочных и контрольных растворов ртути

Приготовление каждого калибровочного и контрольного раствора ртути производят в импинджере при помощи пипет-дозаторов непосредственно перед проведением измерения. В импинджер помещают основной раствор ртути, в объеме указанном в таблице Б.1, 1 мл раствора серной кислоты и 1 мл 10 % раствора хлорида олова, разбавляют дистиллированной водой, в объеме указанном в таблице Б.1, до 20 мл.

Таблица Б.1 - Приготовленные растворы ртути

STD, нг	Концентрация раствора ртути, нг/л		Концентрация основного раствора ртути (CONC), мг/л	Объем дозирования основного раствора ртути (S.VOL), мл	Объем дозирования дистиллированной воды, мл
	калибровочный	контрольный			
1	50,0	50,0	5,0	0,20	17,8
2	100,0	-		0,40	17,6
5	250,0	-		1,0	17,0
10	500,0	500,0		2,0	16,0
50	-	2500,0	1000,0 *	0,050	17,95
100	5000,0	-		0,10	17,9
250	12500,0	-		0,250	17,75
500	25000,0	-		0,50	17,5
1000	50000,0	50000,0		1,0	17,0

* Раствор ГСО 7343-96 с массовой концентрацией ионов ртути (II) 1,0 г/л.

Б.8 Оценка метрологических характеристик растворов ртути

Б.8.1 Значения относительной погрешности приготовления контрольных растворов массовой концентрации ртути (Δ_A), %, в контрольных растворах ртути, рассчитывают по формуле (Б.1):

$$\Delta_A = \sqrt{\delta_1^2 + 4 \cdot \delta_2^2 + \delta_3^2}, \quad (\text{Б.1})$$

где δ_1 - относительная погрешность измерений объема мерной колбы, %, рассчитываемая по формуле (Б.2);

δ_2 - допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального, %, в соответствии со свидетельством о поверке пипет-дозаторов;

δ_3 - относительная погрешность концентрации элемента стандартного образца состава водных растворов ртути (II) ГСО 7343-96, %, в соответствии с паспортом.

Б.8.2 Относительная погрешность измерений объема мерной колбы рассчитывается по формуле (Б.2):

$$\delta_1 = (\Delta V_k / V_k) \cdot 100, \quad (\text{Б.2})$$

где ΔV_k - абсолютная погрешность измерений объема мерной колбы, (берется в соответствии с ГОСТ 1770-74), мл;

V_k - объем мерной колбы, мл.

Б.9 Оформление результатов

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

Таблица Б.2 - Метрологические характеристики приготовленных контрольных растворов ртути

№	Концентрация растворов ртути, нг/л	Относительная погрешность значения растворов ртути, Δ_A , %
1	50,0	$\pm 6,09$
2	500,0	$\pm 6,09$
3	2500,0	$\pm 6,09$
4	50000,0	$\pm 6,09$