

7.12. Содержание воды в пробе рассчитывается по количеству электричества, затраченного на электрохимическое получение молекулярного иода в количестве, необходимом для полного связывания воды.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух последовательных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице:

Массовая доля воды %, не более	Допускаемое расхождение %, не более
0,005	0,001
0,01	0,002
0,05	0,005
0,1	0,01
1,0	0,05

Результат измерений округляют до третьего знака после запятой.

8. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

Настоящая методика поверки распространяется на кулонометрический анализатор содержания воды КАС-01М и устанавливает методы и средства его поверки.

Периодичность поверки - не реже одного раза в год.

8.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в табл. 1

Таблица 1

Наименование операций поверки при выпуске из производства, ремонте и эксплуатации	Номера пунктов паспорта	Проведение операций при первичной поверке	Проведение операций при периодической поверке
1. Внешний осмотр	8.3.1.	+	+
2. Проверка работоспособности	8.3.2.	+	+
3. Определение основной относительной погрешности кулонометрического тракта	8.3.3.	+	+

Средства измерений, применяемые при поверке, должны быть аттестованы в органах государственной метрологической службы или в ведомственных метрологических службах, имеющих право поверять эти средства измерений, и должны иметь действующие свидетельства о поверке.

8.2. При проведении поверки должны применяться средства, указанные в таблице 2. Допускается применять средства измерений, соответствующие заменяемым по точности и пределам измерений или превосходящие их.

Таблица 2

Основные нормативно-технические характеристики
средств измерений и оборудования

Наименование	наименование показателя	норма	Рекомендуемый тип
Частотомер электронно-счетный	время	10мкс - 1000 с 0,05 %	Ф 5137 ТУ 25-04-2415
Вольтметр универсальный цифровой	ток	0,1 нА - 1,0 А 0,02 %	Щ 68003 ТУ 25-04-3208
Прибор комбинированный	напряжение	500 В	Ц 4340 ТУ 25-04-3300
Автотрансформатор лабораторный	напряжение	250 В	ЛАТР-1М ТУ 16-517-216

§.3. Проведение поверки

§.3.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра устанавливают соответствие поверяемого анализатора следующим требованиям:

комплектность должна соответствовать разделу 3 настоящего паспорта
электрохимическая ячейка и электроды не должны иметь видимых повреждений.

§.3.2. Проверка работоспособности.

Включите анализатор в сеть и прогрейте его в течение 15 минут.

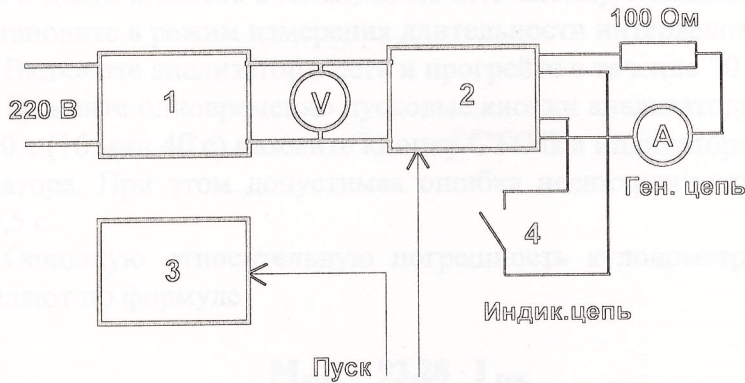
Подключите к измерительному блоку кабель электрохимической ячейки (ячейку с электродами можно не подключать).

Обеспечьте протекание тока в генераторной цепи, соединив синий и красный провод в кабеле электрохимической ячейки через резистор сопротивлением около 100 Ом. После нажатия кнопки ПУСК на цифровом табло должны появиться нули и начаться равномерный счет. Светодиод ГЩ должен погаснуть.

Соедините проводником два провода одинакового цвета в кабеле электрохимической ячейки - должен прекратиться счет на табло и загореться крайний правый светодиод линейной светодиодной шкалы.

Уберите указанный выше резистор из цепи генераторных электродов и нажмите кнопку ПУСК - должен загореться светодиод ГЩ, свидетельствующий о разрыве генераторной цепи.

Соедините магнитную мешалку с измерительным блоком, поставьте на нее лабораторный стакан с водой и магнитным стержнем и проверьте работу регулятора скорости вращения, расположенного на лицевой панели измерительного блока.



- 1 - стабилизатор напряжения
- 2 - анализатор КАС-01М
- 3 - частотомер
- 4 - кнопка "СТОП"

Рис.4 Схема проверки анализатора

8.3.3. Определение основной относительной погрешности кулонометрического тракта анализатора

Соберите схему поверки согласно рис.4. В генераторную цепь анализатора (между синим и красным проводами кабеля ячейки), включите миллиамперметр и резистор 100 Ом (эквивалент ячейки). В индикаторную цепь анализатора (между двумя проводами одинакового цвета в кабеле ячейки) включите кнопку с замыкающими контактами. Частотомер установите в режим измерения длительности интервалов времени.

Включите анализатор в сеть и прогрейте в течение 30 минут.

Нажмите одновременно пусковые кнопки анализатора и частотомера, а через время $t = 1000$ с (16 мин 40 с) нажмите кнопку СТОП в индикаторной цепи и снимите показания анализатора. При этом допустимая ошибка несинхронности нажатия не должна превышать 0,5 с.

Основную относительную погрешность кулонометрического тракта анализатора определяют по формуле

$$\sigma = \frac{M_{\text{изм}} - 93,28 \cdot I_{\text{ген}}}{93,28 \cdot I_{\text{ген}}} \cdot 100 \% \quad (8-1)$$

где $M_{\text{изм}}$ - показания анализатора, мкг

$I_{\text{ген}}$ - ток в цепи генераторных электродов, измеренный миллиамперметром, мА

Максимальное значение основной относительной погрешности не должно превышать 0,5 %.

8.4. Оформление результатов поверки.

Все сведения о поверяемом анализаторе и результаты поверки заносят в протокол поверки.

На основании результатов поверки делают вывод о соответствии анализатора техническим требованиям.

На анализаторы, прошедшие поверку с положительным результатом, ставят клеймо на лицевую панель и выдают свидетельство установленной формы.

Анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к применению не допускаются. При этом выдается справка с указанием причин несоответствия.

9. ХАРАКТЕРНЫЕ НЕИСПРАВНОСТИ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

№ п/п	Характер неисправности	Возможная причина	Способ устранения:
9.1.	При включении анализатора не работает цифровое табло на лицевой панели измерительного блока	перегорел сетевой предохранитель	заменить предохранитель.
9.2.	При работающем анализаторе после нажатия кнопки ПУСК светится индикатор ГЦ .	1) разрыв или высокое сопротивление в цепи генераторного электрода. 2) в качестве электролита использован нестандартный (модифицированный) реактив Фишера, в котором метанол заменен этилцеллозольвом или другим растворителем, имеющим высокое сопротивление.	1) проверить соединительный кабель, ведущий к ячейке; очистить пористый фильтр катодной камеры от налипшего осадка 2) приготовить электролит на основе стандартного реактива Фишера
9.3.	Самопроизвольное обнуление цифрового табло.	высокий уровень внешних помех по цепям питания.	включить анализатор в сеть через стабилизатор напряжения.
9.4.	Несмотря на длительное титрование не выключается генераторный ток. Горит один из светодиодов левее светодиода КТ.	нарушения в цепи индикаторного электрода.	1) проверить соединительный кабель, ведущий к ячейке. 2) проверить индикаторный электрод: при замыкании его выводов между собой должен выключаться генераторный ток и загораться самый правый светодиод линейной шкалы.
9.5.	Подтекает электролит через один из горизонтальных шлифов.	1) попадание в смазку шлифового соединения инородных мельчайших частиц, препятствующих уплотнению составных частей шлифа;	1) вращательными движениями плотно прижать составные части шлифа и тщательно проверить однородность смазки. При необходимости

№ п/п	Характер неисправности	Возможная причина	Способ устранения:
		2) электролит разъедает смазку.	сти заменить смазку; 2) сменить марку смазки.
9.6.	Значительный разброс результатов измерения при параллельных измерениях.	в ячейке нет равновесного состояния между йодом и водой; значительный дрейф в сторону воды или в сторону иода.	вывести ячейку на рабочий режим.

10. ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА

Изготовитель гарантирует безвозмездный ремонт анализатора, необходимость в котором возникла в результате обнаружения скрытых дефектов, выявленных в течение 1 месяца со дня передачи потребителю, при условии соблюдения им правил эксплуатации, целостности внутренней пломбы и отсутствии следов механических повреждений.

Не принимаются претензии по электродам электрохимической ячейки, потерявшим герметичность вследствие неосторожного обращения потребителя с магнитным стержнем магнитной мешалки.

При неисправности анализатора в гарантийный период должен быть составлен акт с указанием признаков неисправности. Анализатор с указанным актом следует выслать по адресу фирмы-изготовителя.

171260 Тверская область, п. Редкино.

Изготовитель обеспечивает по окончании гарантийного срока в течение всего периода эксплуатации анализатора платное сервисное обслуживание, включая поверку, ремонт и консультационное обслуживание.

11. СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Кулонометрический анализатор содержания воды КАС-01М, заводской № _____ соответствует требованиям технических условий РЦЯА2.840.015 ТУ и условиям договора № _____ от _____ и признан годным к эксплуатации.

Дата выпуска

Ответственный за приемку

12. СВЕДЕНИЯ О СОДЕРЖАНИИ ДРАГМЕТАЛЛОВ

В электрохимической ячейке анализатора использованы электроды из платины Pt 99,9 с общим содержанием платины 3,0996 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ФИШЕРА

Для определения содержания воды в пробе в анализаторе использован кулонометрический вариант метода Карла Фишера. Реактив Фишера состоит из иода, диоксида серы, пиридина и метанола. При добавлении к реактиву воды протекают следующие реакции:



Вода участвует только в первой стадии, соответствующей окислению диоксида серы йодом до триоксида серы и йодистого водорода. В присутствии больших количеств пиридина C_5H_5N все реагенты и продукты существуют в виде комплексов, как показано в уравнениях.

Вторая стадия реакции протекает в присутствии избытка метанола, и она влияет на успех титрования, поскольку пиридиновый комплекс триоксида серы также способен присоединять воду:



С точки зрения анализа последняя реакция нежелательна, поскольку она неспецифична для воды. Чтобы подавить эту реакцию, необходим избыток метанола.

При кулонометрическом титровании молекулярный йод восстанавливается из йодида за счет протекания электрического тока через раствор в электрохимической ячейке. Содержание воды в пробе рассчитывается по количеству электричества, затраченного на электрохимическое получение молекулярного иода в количестве, необходимом для полного связывания воды.

Для определения точки эквивалентности используется амперометрический метод с двумя поляризованными электродами - *биамперометрия*.

Суть его состоит в том, что при избытке йодид-йонов ток в цепи двух поляризованных платиновых электродов в широких пределах пропорционален концентрации деполаризатора - молекулярного иода. За конечную точку титрования принимается значение индикаторного тока, соответствующее малому содержанию иода в реактиве Фишера.