

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по производственной
метрологии ФГУП «ВНИИМС»



Н.В. Иванникова

" 20 " сентября 2016 г.

АНАЛИЗАТОР ЭкоТОС

Методика поверки

МП 205-06-2016

г. Москва
2016 г.

Настоящая инструкция распространяется на Анализаторы ЭкоТОС, фирма ООО «ТОС Технологии», Россия, (далее – анализаторы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательное проведение операции	
		при выпуске из производства и после ремонта	в эксплуатации
Внешний осмотр	5.1	Да	Да
Опробование	5.2	Да	Да
Подтверждение соответствия программному обеспечению	5.3	Да	Да
Определение метрологических характеристик	5.4	Да	Да

2 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 При проведении поверки выполняют

- правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок, ГОСТ Р 12.1.019-2009,
- правила пожарной безопасности, ГОСТ 12.1.004-91,
- правила работы с химическими реактивами, ГОСТ 12.1.007-76,
- требования безопасности, приведенные в Руководстве по эксплуатации поверяемого анализатора.

2.2 Прибор должен быть надежно заземлен.

3 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки используют следующие рабочие эталоны, средства измерений, вспомогательное оборудование и реактивы:

- ГСО 10532-2014 состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2) метана в азоте ($\text{CH}_4\text{-N}_2$);
- ГСО 10256-2013 состава искусственной газовой смеси метана в азоте ($\text{CH}_4\text{-N}_2$);
- ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда;
- ГСО 2960-84 состава трилона Б 1-го разряда или ГСО 7193-95/7194-95 состава водных растворов общего азота (комплект № 8А);
- ГСО 7425-97 бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода – ХПК);
- ГСО 8048-94 химического и биологического потребления кислорода в воде;

- D – глюкоза квалификации «ч.д.а.» по ГОСТ 6038-79 (CAS № 50-99-7) или Стандартный образец состава раствора глюкозы рег. № 08.12.003. (индекс СО 58 O-C₆H₁₂O₆-100);
- генератор газовых смесей модификации ГГС-Р, рабочий эталон 1-го разряда, в соответствии с поверочной схемой по ГОСТ 8.578-2008;
- весы лабораторные ВЛ-224В (номер в ФИФ СИ РФ 53573-13) с пределами измерений 10 мг...220 г и погрешностью измерений $\pm (0,5...1,5)$ мг;
- термогигрометр «ИВА-6А-Д» (номер в ФИФ СИ РФ 46434-11) с пределами измерений влажности от 0 до 98 % и погрешностью измерений ± 3 %, пределами измерений температуры от минус 40 °С до плюс 60 °С и погрешностью измерений $\pm 0,5$ °С, пределами измерений давления от 300 до 1100 гПа и погрешностью измерений $\pm 2,5$ %;
- пипетки 1-2-50, 1-2-25, 1-2-10, 1-2-5, 1-2-1, ГОСТ 29169-91;
- колбы мерные 2-500-2, 2-300-2, 2-250-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2, 2-10-2, ГОСТ 1770-74;
- мензурки 50, 100, ГОСТ 1770-74;
- цилиндры 1-50-1; 1-100-1, 1-250-1, ГОСТ 1770-74.
- азот газообразный высокой чистоты, ГОСТ 9293-74;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

3.2 Допускается применение других средств поверки, технические и метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей методике.

При прекращении действия нормативных документов, использованных в тексте методики, новые нормативные документы, взамен отмененных, автоматически вводятся в действие в данной методике.

Все средства измерений должны быть поверены и иметь действующие свидетельства или отметки о поверке.

3.3 На основании письменного заявления владельца СИ допускается проведение поверки для меньшего числа поддиапазонов в соответствии с назначением анализатора.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

4.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
- диапазон относительной влажности окружающего воздуха, %	от 20 до 80
- диапазон атмосферного давления, кПа	от 84 до 106,7
- питание - сети переменного тока	
- напряжением, В	220^{+22}_{-33}
- частотой, Гц	(50 \pm 1)

4.2 Перед проведением поверки прибор выдерживают в лабораторном помещении не менее 8 ч. Анализатор подготавливают к работе согласно Руководству по эксплуатации.

4.3 Перед проведением поверки готовят газовые смеси и контрольные растворы в воде в соответствии с приложением 1,2 к настоящей инструкции.

5 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

5.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность анализатора;
- исправность органов управления;
- четкость всех надписей на кнопках управления;
- наличие эксплуатационной документации;
- соответствие прибора комплектности, приведенной в Руководстве по эксплуатации;
- наличие на приборе обозначения и заводского номера и соответствие маркировки прибора технической документации.

Анализатор считают выдержавшим поверку, если он соответствует всем требованиям, перечисленным в п.5.1.

5.2 Опробование

Опробование проводится в автоматическом режиме после включения питания. Анализатор считается прошедшим опробование, если будут выполнены все внутренние тесты и на дисплее появится окно с главным меню программы управления. После включения, прогрева и тестирования прибор автоматически переходит в режим ожидания.

5.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения проводят визуально при включении системы. В процессе автотестирования на индикаторе должны отображаться наименование и номер версии ПО.

Результат проверки считают положительным, если наименование ПО, идентификационное наименование и номер версии соответствует указанному в таблице 3.

Таблица 3

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения
ЭкоТОС	ЭкоТОС ОС	не ниже 4.xx.xx

5.4 Определение метрологических характеристик

5.4.1 Определение относительной погрешности анализатора проводят путем измерений содержания измеряемого показателя (массовой концентрации общего органического углерода и/или общего азота и/или бихроматной окисляемости воды)¹ в контрольных смесях, растворах и сравнением результатов измерений с действительными значениями. При поверке используют не менее трех контрольных смесей или растворов и/или ГСО, содержание определяемого компонента в которых соответствует началу, середине и концу диапазона измерений анализатора.

5.4.2 Порядок проведения поверки

Включают анализатор, дожидаются окончания загрузки программного обеспечения. Прогревают печь анализатора (около 2-х часов) до 1200 °С.

Устанавливают параметры измерений в окне «Параметры измерения» (Уровень II):

- «Интервал измерений» – 1 минута;
- «Коэффициент корреляции ХПК / ООУ» - 1;
- «Время заполнения образцом сосуда» — 5 с;
- «Время ожидания» — 20 с;
- «Усреднение» — 5;
- «Отклонение» — 0;
- «Макс. КВ измерений» — по умолчанию «0»;
- «Промывка перед отбором» - «да»;

¹ Набор определяемых показателей определяется конфигурацией анализатора, формируемой по заказу.

- «Количество промывок» – 1.

Устанавливают параметры отбора образцов ГСО на вкладке «Настройки метода» (Уровень IV):

- «Метод измерений» – (ОУ, ООУ);

выбирают сосуд для промывки, отбора образцов и калибровки;

при необходимости, устанавливают дополнительно методы ОА и ХПК.

Переходят на вкладку «Экран состояния» (Уровень II)

Контролируют расход газа-носителя и отсутствие ошибок. При необходимости ошибки устраняют.

Определение метрологических характеристик анализаторов выполняют в режиме «В работе».

5.4.3 Определение приведенной и относительной погрешности измерений

5.4.3.1 Значение приведенной и относительной погрешности измерений определяют, анализируя контрольные смеси и растворы, приготовленные в соответствии с Приложением 1 и 2 к настоящей инструкции.

Анализ контрольных растворов проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации. Число измерений для каждого раствора (n) не менее 5. Обрабатывают результаты последних 5-ти измерений.

5.4.3.2 Значение относительной погрешности измерений в каждой i-той точке определяют по формуле

$$\delta_i = \frac{|C_o - C_i|}{C_o} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_i – среднее арифметическое значение пяти измерений массовой концентрации компонента (общего органического углерода, общего азота, ХПК) в i-той точке диапазона измерений, мг/дм³ (мкг/дм³);

C_o – действительное значение массовой концентрации, рассчитанное в соответствии с Приложениями 1, 2, мг/дм³ (мкг/дм³).

Значение приведенной погрешности измерений общего органического углерода определяют по формуле

$$\delta_{пр} = \frac{|C_o - C_i|}{C_k} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_k – значение верхней границы диапазона измерений, для которого нормирована приведенная погрешность, мкгС/дм³.

Полученные значения относительной и приведенной погрешности не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2

Наименование характеристики	Значение характеристики
Пределы допустимой приведенной погрешности, % в диапазонах:	
ТОС (общий органический углерод) в диапазоне от 10 до 50 мкг/дм ³	± 20

Пределы допускаемой относительной погрешности, % в диапазонах:	
ТОС (общий органический углерод) в диапазоне св. 50 до 500 мкг/дм ³	±20
в диапазоне св. 500 до 2 000 мкг/дм ³	±10
в диапазоне от 5 до 50 мг/дм ³	±25
в диапазоне св. 50 до 500 мг/дм ³	±20
в диапазоне св. 500 до 5 000 мг/дм ³	±10
в диапазоне св. 5 000 до 50 000 мг/дм ³	±5
TN (общий азот) в диапазоне от 5 до 50 мг/дм ³	±30
в диапазоне св. 50 до 100 мг/дм ³	±20
в диапазоне св. 100 до 1 000 мг/дм ³	±10
ХПК (химическое потребление кислорода) в диапазоне от 10 до 50 мг/дм ³	±30
в диапазоне св. 50 до 100 мг/дм ³	±20
в диапазоне св. 100 до 1 000 мг/дм ³	±10
в диапазоне св. 1 000 до 12 000 мг/дм ³	±5

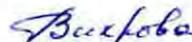
6 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

6.1 Результаты поверки анализатора заносят в протокол.

6.2 Положительные результаты поверки анализатора оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

6.3 На анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящих рекомендаций, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Заместитель начальника отдела ФГУП «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГУП «ВНИИМС», к.х.н.



О.Л. Рутенберг

Приложение 1

Методика приготовления контрольных растворов общего органического углерода, общего азота и химического потребления кислорода

1 Для приготовления контрольных растворов общего органического углерода, общего азота и химического потребления кислорода применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы:

- весы аналитические, специального класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 210 г, погрешность взвешивания $\pm 0,0005$ г по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- колбы мерные 2-500-2, 2-300-2, 2-250-2, 2-200-2, 2-100-2, 2-50-2, 2-25-2, 2-10-2 по ГОСТ 1770-74;
- мензурки 50, 100, ГОСТ 1770-74;
- цилиндры 1-50-1, 1-100-1, 1-250-1, ГОСТ 1770-74;
- пипетки 1-2-50, 1-2-25, 1-2-10, 1-2-5, 1-2-1, ГОСТ 29169-91;
- термометр ртутный, ГОСТ 28298-90;
- стакан лабораторный Н-1-50 14, ГОСТ 25336-82;
- стаканчик для взвешивания СН-60/14, ГОСТ 25336.

2 Общие указания

2.1 Для приготовления растворов используют дистиллированную воду. Технические требования к воде дистиллированной приведены в таблице 1-1.

Таблица 1-1

Наименование показателя	Норма, мг/дм ³ , не более	Эквивалент нормы по азоту, мг/дм ³ , не более
Массовая концентрация аммонийных солей (NH ₄)	0,02	0,016
Массовая концентрация нитратов (NO ₃)	0,2	0,045
Массовая концентрация общего углерода	Не нормируется	-
Массовая концентрация веществ, окисляемых KMnO ₄ (перманганатная окисляемость)	0,08	-
Массовая концентрация веществ, окисляемых K ₂ Cr ₂ O ₇ (бихроматная окисляемость)	Не нормируется	-

2.2 Перед приготовлением контрольных растворов используемые реактивы, растворители, химическую посуду выдерживают в помещении, где будут готовить раствор, не менее 2 часов, посуду тщательно промывают с применением хромовой смеси, тщательно ополаскивают очищенной водой и высушивают.

2.3 Температура окружающего воздуха при приготовлении контрольных растворов (20±5) °С.

3 Приготовление контрольных растворов

3.1 Контрольные растворы для определения диапазона измерений и значения относительной погрешности измерений общего органического углерода готовят в соответствии с таблицей 1-2.

Таблица 1-2

Индекс контрольного раствора	Массовая концентрация общего органического углерода, мг/дм ³	Исходное вещество, исходный раствор	Навеска/объем исходного раствора	Объем готового раствора, см ³
1 С	40000	D-глюкоза ГОСТ 6038-79	(10,00 ± 0,01) г	100
		СО состава раствора глюкозы рег. № 08.12.003. Индекс СО 58 O-C ₆ H ₁₂ O ₆ -100. Массовая концентрация глюкозы 100 г/дм ³	100 см ³	
2 С	20000	Раствор 1С	25 см ³	50
3 С	10000	Раствор 1С	25 см ³	100
4 С	5000	ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда. Аттестованное значение СО - массовая доля 99,99 %	(5,32 ± 0,01) г	500
5 С	3 000	Раствор 4С	300 см ³	500
6 С	700	Раствор 4С	70 см ³	500
7 С	500	ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда. Аттестованное значение СО - массовая доля 99,99 %	(0,53 ± 0,01) г	500
8 С	300	Раствор 7С	300 см ³	500
9 С	100	Раствор 7С	100 см ³	500
10 С	50	Раствор 7С	50 см ³	500
11 С	5	Раствор 7С	5 см ³	500

3.2 Контрольные растворы для определения диапазона измерений и значения относительной погрешности измерений общего азота готовят в соответствии с таблицей 1-3.

Таблица 1-3

Индекс контрольного раствора	Массовая концентрация общего азота, мг/дм ³	Исходное вещество, исходный раствор	Навеска/объем исходного раствора	Объем готового раствора, см ³
1N	1 000	ГСО 2960-84 состава Трилона Б 1-го разряда с массовой долей 2-водной динатриевой соли этилендиамина-N,N,N'N' тетрауксусной кислоты, %. Аттестованное значение СО - массовая доля 99,93 %	(6,65 ± 0,01) г	500
2N	500	Раствор 1N	250 см ³	500
3N	200	Раствор 1N	100 см ³	500
4N	100	Раствор 1N	50 см ³	500
5N	50	Раствор 1N	25 см ³	500
6N	20	Раствор 1N	10 см ³	500
7N	5	Раствор 5N	50 см ³	500

3.3 Контрольные растворы для определения диапазона измерений и значения относительной погрешности измерений химического потребления кислорода готовят в соответствии с таблицей 1-4.

Таблица 1-4

Индекс контрольного раствора	Массовая концентрация ХПК, мг/дм ³	Исходный раствор	Объем исходного раствора	Объем готового раствора, см ³
1ХПК	10 000	ГСО 7425-97 бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода – ХПК), аттестованное значение – 10 020 мг/дм ³	50 см ³	-
2ХПК	5 000	Раствор 1ХПК	25 см ³	50
3ХПК	3 000	Раствор 1ХПК	15 см ³	50
4ХПК	2 000	Раствор 1ХПК	10 см ³	50
5ХПК	1 000	Раствор 1ХПК	5 см ³	50
6ХПК	500	Раствор 1ХПК	5 см ³	100
7ХПК	300	Раствор 1ХПК	3 см ³	100
8ХПК	214	ГСО 8048-94 химического и биологического потребления кислорода в воде, с аттестованным значением химического потребления кислорода (ХПК) 214 мг/дм ³	0,2 г	1 000
9ХПК	149,8	Раствор 8ХПК	350 см ³	500
10ХПК	107	Раствор 8ХПК	250 см ³	500
11ХПК	53,5	Раствор 8ХПК	125 см ³	500

Индекс контрольного раствора	Массовая концентрация ХПК, мг/дм ³	Исходный раствор	Объем исходного раствора	Объем готового раствора, см ³
12ХПК	21,4	Раствор 8ХПК	50 см ³	500
13ХПК	10,7	Раствор 8ХПК	25 см ³	500

3.4 Приготовление контрольных растворов из ГСО гравиметрическим методом

В стаканчик для взвешивания помещают навеску ГСО, указанную в соответствующей таблице, навеску ГСО количественно переносят в мерную колбу. Добавляют до ¼ объема колбы дистиллированную воду, раствор тщательно перемешивают и доводят объем раствора до метки.

3.5 Приготовление контрольных растворов методом разбавления

Отбирают с помощью пипетки или цилиндра соответствующей вместимости указанный в таблице 1.4 объем исходного раствора, переносят в мерную колбу, затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

3.6 Приготовленные растворы переносят во флакон из темного стекла с герметичной крышкой. Срок хранения в герметичном флаконе в темном прохладном месте 3 дня.

3.7 Погрешность действительного значения массовой концентрации контрольного раствора по процедуре приготовления рассчитывают по формуле (1.1) для растворов 5С, 8С, 1N, 8ХПК и по формуле (1.2) для растворов 2-4С, 6-7С, 9-12С, 2-7N, 2-7 ХПК, 9-13 ХПК

$$\Delta_C = 1,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \quad (1.1)$$

где Δc_a – погрешность аттестованного значения СО состава раствора глюкозы или ГСО, мг/дм³ (г/дм³);

c_a – аттестованное значение СО состава раствора глюкозы или ГСО, мг/дм³ (г/дм³);

Δm – абсолютная погрешность весов, г;

m – масса СО состава раствора глюкозы или ГСО, г;

δ – предел обнаружения примесей при контроле чистоты растворителя, %;

C – массовая концентрация контрольного раствора, мг/дм³;

ΔV – погрешность мерной колбы, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

$$\Delta_C = 1,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \quad (1.2)$$

где Δv – абсолютная погрешность пипетки, см³;

v – вместимость мерной пипетки, см³;

Относительная погрешность массовой концентрации растворов не превышает ±5 %.

3.8 Контрольные растворы используют в день приготовления.

Приложение 2

**Перечень поверочных газовых смесей, используемых при поверке Анализатора
ЭкоТОС в режиме измерения ТОС (общего органического углерода) в диапазоне
измерений от 10 до 2 000 мкг/дм³**

Диапазон измерений массовой концентрации общего органического углерода, мкг/дм ³	Номинальное значение объемной доли, %, пределы допускаемого отклонения				Пределы допускаемой абсолютной погрешности	Номер СО состава по реестру
	ПГС №1	ПГС №2	ПГС №3	ПГС №4		
От 10 до 50 включ.	0,0040 ± 0,0004				± 0,0002 %	ГСО 10532- 2014 (ИП-М-2)
		0,00950 ± 0,00095			± 0,00048 %	
Св. 50 до 500 включ.	0,0246 ± 0,0025				± 0,0012 %	ГСО 10532- 2014 (ИП-М-2)
		0,0467 ± 0,0047			± 0,0023 %	
			0,0560 ± 0,0056		± 0,0028 %	
				0,0900 ± 0,0090	± 0,0045 %	
Св. 500 до 2000 включ.	0,1500 ± 0,0150				± 0,0036 %	ГСО 10256- 2013
		0,1900 ± 0,0190			± 0,0052 %	
			0,2500 ± 0,0250		± 0,0053 %	
				0,3700 ± 0,0370	± 0,0068 %	
Примечание – Содержание общего органического углерода в единицах объемной доли, %, пересчитывают в единицы массовой концентрации, мкг/дм ³ , путем умножения на коэффициент: а) при 20 ⁰ С К=4980 б) при 25 ⁰ С К=4920						

Приложение 3
(рекомендуемое)

Протокол поверки

- 1 Наименование: _____
 Зав. номер _____
 Тип _____
 Год выпуска _____
- 2 Производитель: _____
- 3 Принадлежит _____ ИНН _____
- 4 Условия проведения поверки:
 - температура окружающего воздуха, °С _____
 - атмосферное давление, кПа _____
 - относительная влажность, % _____

5 Средства измерений, применяемые при поверке:

Таблица 1

Наименование СИ	Тип СИ	Заводской №	Диапазон измерений	Класс, разряд, погрешность	Дата очередной поверки

6 Наименование документа, в соответствии с которым проводится проверка: _____

7 Операции поверки:

- 7.1 Внешний осмотр, проверка комплектности
 7.2 Опробование
 Подтверждение соответствия программного обеспечения
 7.3 Определение метрологических характеристик.

Результат определения относительной погрешности анализатора заносится в таблицу

2.

Таблица 2

Номер и наименование контрольного раствора или ГСО	Действительное (аттестованное) значение, мг/дм ³ (мкг/дм ³)	Результат измерений, мг/дм ³ (мкг/дм ³)					Относительная (приведенная) погрешность, %	Предел допускаемой относительной (приведенной) погрешности, %
		A ₁	A ₂	...	A ₅	A _{ср}		
1								
2								
3								

Относительная (приведенная) погрешность измерений не превышает _____ %.

Вывод: _____

Подпись поверителя _____

Дата _____