

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

СОГЛАСОВАНО

И.о.директора УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Е.П. Собина

2021 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Анализаторы содержания оксидантов

Nalco Water Oxidant Controller

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 10-241-2021

Екатеринбург

2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

РАЗРАБОТАНА УНИИМ - филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева»

ИСПОЛНИТЕЛЬ с.н.с. лаб.241 Сергеева А.С.

**СОГЛАСОВАНА и.о.директора УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ
им.Д.И.Менделеева» в апреле 2021 г.**

Государственная система обеспечения единства измерений Анализаторы содержания оксидантов Nalco Water Oxidant Controller Методика поверки	МП 10-241-2021
---	-----------------------

Дата введения: апрель 2021 г

1 Область применения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы содержания оксидантов Nalco Water Oxidant Controller (далее – анализаторы) производства фирмы «Kuntze Instruments GmbH», Германия, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость анализатора к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 согласно государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 148 от 19.02.2021 года, к ГЭТ 34-2007 Государственному первичному эталону единицы температуры в диапазоне от 0 до 3000 °С и ГЭТ 35-2010 Государственному первичному эталону единицы температуры – кельвина в диапазоне от 0,3 до 273,16 К согласно государственной поверочной схеме для средств измерений температуры, утвержденной ГОСТ 8.558-2009.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения предоставления содержащихся в нём документов и сведений»

Приказ Минпромторга России от 15.12.2015 № 4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения»

Приказ Минтруда России от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

Приказ Росстандарта от 19.02.2021 № 148 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах»

Приказ Росстандарта от 23.12.2020 № 2198 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений температуры»

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ 8.558-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры

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

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

ГОСТ 3118-77 (СТ СЭВ 4276-83) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4172-76 Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещенный 12-водный. Технические условия

ГОСТ 4198-75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 11773-76 Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещенный. Технические условия

ГОСТ 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

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

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

3 Перечень операций поверки

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

3.2 Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при	
		первичной поверке	периодической поверке
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1 Внешний осмотр средства измерений	8	да	да
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9	да	да
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	10	да	да
4 Определение метрологических характеристик средства измерений	11		
5 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора	11.1	да	да
6 Проверка абсолютной погрешности измерений температуры	11.2	да	да
7 Проверка диапазонов измерений массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора	11.3	да	да
8 Поверка в процессе эксплуатации	12.3	-	да

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

3.4 Допускается проведение периодической поверки анализаторов, используемых на меньшем числе показателей и поддиапазонов измерений, на основании письменного заявления владельца анализаторов, оформленного в произвольной форме.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 18 до 25.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке анализатора допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обученные работе с анализатором.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Наименование	Метрологические и технические требования
стандартный образец массовой концентрации активного хлора в воде ГСО 10138-2012	массовая концентрация от 200 до 1000 мг/дм ³ , относительная погрешность ± 1,5%
стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81	массовая доля калия двуххромовокислого (бихромата калия) от 99,950 % до 100,00 %, абсолютная погрешность ± 0,030 %
титратор автоматический серии Excellence, (рег. номер в Федеральном информационном фонде 65147-16)	диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала от 0,0001 до 100 %, относительная погрешность ±3%
весы лабораторные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 (рег. номер в Федеральном информационном фонде 28158-04)	максимальная нагрузка до 220 г, абсолютная погрешность ±0,5 мг
термометр сопротивления платиновый вибропрочный ТСРВ-1.1 (рег. номер в Федеральном информационном фонде 50256-12) Измеритель температуры двухканальный прецизионный МИТ 2.05 (рег. номер в Федеральном информационном фонде 29933-05)	диапазон измеряемых температур от минус 80 до +200 °С, абс. погрешность ±0,1 °С
пипетки градуированные и с одной меткой	2 класса точности по ГОСТ 29227, ГОСТ 29169
колбы мерные	2 класса точности по ГОСТ 1770
хлорит натрия (NaClO ₂)	массовая доля основного вещества (77-83) %
соляная кислота (HCl)	х.ч., по ГОСТ 3118
вода дистиллированная	ГОСТ 6709
гигрометр Rotronic HygroPalm (рег. номер в Федеральном информационном фонде 26379-04)	диапазоны измерений температуры не менее требуемых по п. 4

6.2 ГСО, применяемые при поверке, должны иметь действующие паспорта. Средства измерений должны быть поверены.

6.3 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающие требуемую точность передачи единиц массовой концентрации и температуры поверяемому анализатору и диапазон измерений.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №903н от 15 декабря 2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре установить:

- соответствие внешнего вида описанию типа;
- наличие ограничений доступа к частям, обеспечивающим первичную измерительную информацию и наличие защиты от несанкционированного вмешательства;
- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре анализатора выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка прекращается.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Анализаторы подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ).

9.2 Подготовить стандартные образцы утвержденных типов (далее – ГСО), предусмотренные в качестве средств поверки в соответствии с инструкциями по применению на ГСО и (или) растворы диоксида хлора в соответствии с Приложением А и определить в них массовую концентрацию диоксида хлора, используя титратор автоматический серии Excellence, режим измерений в соответствии с Приложением Б.

9.3 Опробование

Включить анализатор и запустить пробную процедуру измерения аттестованных растворов на основе ГСО. Убедиться, что анализатор функционирует и результаты измерения выводятся на дисплей анализатора.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

Провести проверку идентификационных данных ПО анализатора. Идентификационные данные отображаются при обращении к пункту меню анализатора «System info», строка «SW version device». Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	-
Номер версии ПО	не ниже N1.08
Цифровой идентификатор ПО	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора

Проверку абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора провести с использованием аттестованных растворов на основе ГСО по разделу 6, приготовленных в соответствии с Приложением А. Проверку абсолютной погрешности измерений массовой концентрации диоксида хлора провести с использованием аттестованных растворов диоксида хлора, приготовленных в соответствии с Приложением А.

Проверку провести последовательно для каждого поддиапазона измерений по таблице 4 в следующей последовательности. В соответствии с Приложением А подготовить аттестованные растворы со значением массовой концентрации анализируемого компонента, соответствующими началу, середине и концу каждого поддиапазона измерений. Используя аттестованный раствор со значением массовой концентрации компонента, соответствующей концу поддиапазона, в соответствии с РЭ выполнить градуировку в данном поддиапазоне. Далее переключить анализатор в режим измерения и провести для каждого поддиапазона не менее пяти измерений массовой концентрации компонента в аттестованных растворах со значениями массовой концентрации анализируемого компонента, соответствующими началу, середине и концу поддиапазона измерений.

Примечание: Перед градуировкой убедиться, что анализатор показывает «0» при анализе дистиллированной воды по ГОСТ 6709, в противном случае выполнить градуировку по нулевой точке в соответствии с РЭ. При градуировке и выполнении измерений измерительный электрод необходимо погружать в химический стакан с анализируемым раствором объемом не менее 250 см³, непрерывно перемешиваемым с помощью магнитной мешалки со скоростью вращения (300-700) об/мин. Интервал между снятием показаний не менее 30 секунд. Перед помещением в анализируемый раствор измерительный электрод должен быть тщательно промыт водой дистиллированной по ГОСТ 6709.

11.2 Проверка абсолютной погрешности измерений температуры

Проверку абсолютной погрешности измерений температуры провести с использованием термометра сопротивления платинового вибропрочного ТСПВ-1.1, указанного в п.6.1.

В соответствии с РЭ запустить подачу в анализатор воды с температурой, соответствующей поверяемой точке и измеряемой с помощью термометра. Добиться стабилизации температуры. Провести не менее трех измерений температуры в каждой точке, соответствующей началу, середине и концу диапазона измерений, одновременно регистрируя показания анализатора и термометра.

11.3 Проверка диапазонов измерений

Проверку диапазонов измерений массовой концентрации свободного хлора, диоксида хлора и температуры провести одновременно с проверкой абсолютной погрешности по 11.1-11.2 (провести измерения массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора в начале

и конце каждого поддиапазона измерений, в начале, середине и конце диапазона измерений температуры). Полученные значения диапазона измерений массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора, температуры должны удовлетворять требованиям таблицы 4.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Рассчитать среднее арифметическое значение (\bar{X}_j), СКО (S_j) и абсолютную погрешность измерений (Δ_j) массовой концентрации свободного хлора и диоксида хлора по формулам:

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

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n-1}}, \quad (2)$$

$$\Delta_j = \frac{\frac{tS_j}{\sqrt{n}} + \sqrt{(\bar{X}_j - A_j)^2 + \Delta A_j^2}}{\left[\frac{S_j}{\sqrt{n}} + \sqrt{\frac{(\bar{X}_j - A_j)^2 + \Delta A_j^2}{3}} \right]} \cdot \sqrt{\frac{\Delta A_j^2 + (\bar{X}_j - A_j)^2}{3} + \frac{S_j^2}{n}}, \quad (3)$$

где X_{ij} – результат i -го измерения массовой концентрации свободного хлора (диоксида хлора) в j -ом аттестованном растворе, мг/дм³;

A_j – расчетное значение массовой концентрации свободного хлора (диоксида хлора) в j -ом аттестованном растворе (Приложения А, Б), мг/дм³;

ΔA_j – абсолютная погрешность массовой концентрации свободного хлора (диоксида хлора) в j -ом аттестованном растворе (Приложение А, Б), мг/дм³;

t – коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n , равен 2,78 для $n = 5$ $P = 0,95$;

n – количество измерений.

Полученные значения абсолютной погрешности должны удовлетворять требованиям таблицы 4.

12.2 Рассчитать абсолютную погрешность измерений температуры (Δt_{ij}) по формуле

$$\Delta t_{ij} = t_{\text{изм},ij} - t_{\text{эт},ij}, \quad (4)$$

где $t_{\text{изм},ij}$ – j -е значение температуры, измеренное анализатором, в i -ой точке, °С;

$t_{эт,ij}$ – j -е значение температуры, измеренное термометром, в i -ой точке, °С.

Полученные значения абсолютной погрешности должны удовлетворять требованиям таблицы 4.

12.3 Поверка в процессе эксплуатации

В процессе эксплуатации допускается проводить поверку анализатора путем измерений массовой концентрации свободного хлора, диоксида хлора в рабочих пробах, проанализированных в соответствующих поддиапазонах измерений по специально разработанной методике (методу) измерений, аттестованной в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга РФ от 15.12.2015 №4091, или стандартизированной методике, отвечающей требованиям ГОСТ Р 8.563, обеспечивающих запас по точности не менее, чем в два раза. При этом необходимо соблюдение требований по прослеживаемости, указанных в п.1.2.

Таблица 4 – Метрологические характеристики анализатора

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой концентрации свободного хлора, мг/дм ³	от 0,04 до 20,00 включ.
Диапазон измерений массовой концентрации диоксида хлора, мг/дм ³	от 0,08 до 20,00 включ.
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора, мг/дм ³ , в поддиапазонах измерений:	
до 1,00 включ.	± 0,03
св. 1,00 до 5,00 включ.	± 0,15
св. 5,00 до 10,00 включ.	± 0,30
св. 10,00 до 20,00 включ.	± 0,60
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой концентрации диоксида хлора, мг/дм ³ , в поддиапазонах измерений:	
до 1,00 включ.	± 0,06
св. 1,00 до 5,00 включ.	± 0,30
св. 5,00 до 10,00 включ.	± 0,60
св. 10,00 до 20,00 включ.	± 1,20
Диапазон измерений температуры, °С	от +5 до +50
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры, °С	± 0,5

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 Положительные результаты поверки оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России № 2510 от 31.07.2020. При периодической поверке указывается объем проведенной поверки – полный или на меньшем числе показателей и поддиапазонов измерений. Нанесение знака поверки на анализатор не предусмотрено.

13.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации и оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России № 2510 от 31.07.2020.

13.4 Сведения о проведенной поверке (с учетом объема проведенной поверки – полный или на меньшем числе показателей и поддиапазонов измерений) передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга № 2906 от 28.08.2020.

Разработчик:

С.н.с. лаб.241 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Сергеева А.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления аттестованных растворов

А.1 Аттестованные растворы применяют для поверки анализатора только в день приготовления. Каждый следующий раствор необходимо готовить непосредственно перед проведением измерения.

А.2 Аттестованные растворы с известными значениями массовой концентрации свободного хлора готовят путем разбавления ГСО 10138-2012.

Примечание – Материалом ГСО 10138-2012 является реактив хлорамина Б (тригидрат натриевой соли монохлорамида бензолсульфокислоты), При растворении в воде хлорамины подвергаются реакции гидролиза с образованием хлорноватистой кислоты по схематической реакции:



В соответствии с ISO 7393-1:1985 «Качество воды. Определение содержания свободного хлора и общего хлора. Часть 1. Титриметрический метод с применением 1\1,1\1-диэтил-1,4-фенилендиамин» свободный хлор - хлор, присутствующий в форме хлорноватистой кислоты, растворенного элементарного хлора (активный свободный хлор) и иона гипохлорита (потенциально свободный хлор). Таким образом, массовая концентрация активного хлора в 10138-2012 соответствует массовой концентрации свободного хлора.

А.3 Порядок приготовления аттестованных растворов заключается в отборе в чистую мерную колбу аликвоты ГСО, доведения объема раствора в колбе до метки дистиллированной водой по ГОСТ 6709 и тщательном перемешивании содержимого колбы.

Пример приготовления аттестованных растворов из ГСО 10138-2012 с аттестованным значением $(214,4 \pm 3,2)$ мг/дм³ представлен в таблице А.1.

Таблица А.1 – Пример приготовления аттестованных растворов

Номер аттестованного раствора	Объем аликвоты ГСО 10138-2012, V_j , см ³	Объем мерной колбы V_z , см ³	Расчетное значение массовой концентрации свободного хлора, A_j , мг/дм ³	Абсолютная погрешность расчетного значения, $\pm \Delta A_j$, мг/дм ³
1	1,0	1000	0,214	0,004
2	2,0	1000	0,43	0,008
3	3,5	1000	0,750	0,015
4	5,0	500	2,14	0,04
5	7,0	500	3,00	0,06
6	10,0	500	4,29	0,08
7	6,0	250	5,15	0,12
8	9,0	250	7,72	0,14
9	10,0	250	8,58	0,13
10	14,0	250	12,01	0,30
11	19,0	250	16,29	0,30
12	23,0	250	19,72	0,25

А.4 Аттестованные растворы с известными значениями массовой концентрации диоксида хлора готовят путем последовательного разбавления исходного раствора с массовой концентрацией диоксида хлора 200 мг/дм³. Методики приготовления исходного раствора диоксида хлора и методика измерений его массовой концентрации приведена в Приложении Б.

А.5 Порядок приготовления аттестованных растворов:

- в мерную колбу, заполненную водой дистиллированной по ГОСТ 6709, более чем наполовину объема, отбирают аликвоту исходного раствора; вместимость мерной колбы и размер аликвоты выбирают, используя уравнение (А.2);

- доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой по ГОСТ 6709 и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Пример приготовления аттестованных растворов из исходного раствора с массовой концентрацией диоксида хлора 200 мг/дм³ представлен в таблице А.2.

Таблица А.2 – Пример приготовления аттестованных растворов

Номер аттестованного раствора	Объем аликвоты исходного раствора, V_j , см ³	Объем мерной колбы V_z , см ³	Расчетное значение массовой концентрации диоксида хлора, A_j , мг/дм ³	Абсолютная погрешность расчетного значения, $\pm \Delta A_j$, мг/дм ³
1	1,2	1000	0,240	0,008
2	2,7	1000	0,540	0,019
3	5,0	1000	1,00	0,03
4	5,0	500	2,00	0,06
5	10,0	500	4,00	0,12
6	12,0	500	4,80	0,15
7	15,0	500	6,00	0,20
8	20,0	500	8,00	0,25
9	25,0	500	10,0	0,3
10	15,0	250	12,0	0,4
11	20,0	250	16,0	0,5
12	25,0	250	20,0	0,6

Объем аликвоты ГСО по А.2 или исходного раствора по А.4, V_j , см³, для приготовления j -го аттестованного раствора вычисляют по формуле

$$V_j = \frac{A_j V_z}{A_1}, \quad (\text{А.2})$$

где A_j - расчетное значение массовой концентрации свободного хлора или диоксида хлора в j -м аттестованном растворе, мг/дм³;

V_z - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки, см³;

A_1 - аттестованное значение массовой концентрации свободного хлора, принятое равным аттестованному значению массовой концентрации активного хлора в ГСО или

измеренное значение массовой концентрации диоксида хлора в исходном растворе в соответствии с Приложением Б, мг/дм³;

Абсолютную погрешность расчетного значения массовой концентрации свободного хлора или диоксида хлора (ΔA_j) в j -м аттестованном растворе рассчитывают по формуле

$$\Delta A_j = A_j \sqrt{\left(\frac{\Delta V_j}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_z}{V_z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_1}{A_1}\right)^2}, \quad (\text{A.3})$$

где ΔV_j , ΔV_z – характеристики погрешности используемой мерной посуды, см³;

ΔA_1 – погрешность аттестованного значения массовой концентрации свободного хлора, принятая равной погрешности аттестованного значения массовой концентрации активного хлора в ГСО или погрешность измеренного значения массовой концентрации диоксида хлора в исходном растворе, определенного в соответствии с Б.2, мг/дм³.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Методика приготовления исходного раствора и измерения массовой концентрации диоксида хлора

Б.1 Приготовление исходного раствора с массовой концентрацией диоксида хлора 200 мг/дм³

Б.1.1 Готовят раствор 9 %-ный раствор соляной кислоты: 22,0 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью (1,17–1,19) кг/дм³ приливают к 78,0 см³ дистиллированной воды по ГОСТ 6709.

Б.1.2 Готовят 7,5 %-ный раствор хлорита натрия: 10 г хлорита натрия (с массовой долей основного вещества (77-83) %) растворяют в 100 см³ дистиллированной воды по ГОСТ 6709.

Б.1.3 Полученные растворы охлаждают до температуры (4–6) °С в холодильнике с целью снижения дегазации раствора диоксида хлора. Далее 5 см³ 9 %-ного раствора соляной кислоты, охлажденного до (4–6) °С, помещают в открытый темный стеклянный сосуд, вместимость которого не должна превышать 20 см³. Пипеткой быстро добавляют 5 см³ 7,5 %-ного раствора хлорита натрия, охлажденного до (4–6) °С, и перемешивают. Накрывают смесь часовым стеклом и помещают на 15 минут в темное место.

Б.1.4 В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают 700 см³ дистиллированной воды и приливают 10 см³ образовавшейся смеси по Б.1.3. Доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

Полученный исходный раствор хранят в темной стеклянной емкости с пришлифованной пробкой в холодильнике. Раствор стабилен в течение 2 недель.

Б.2 Методика измерений массовой концентрации диоксида хлора в исходном растворе методом йодометрического титрования

Средства измерения, реактивы:

- весы лабораторные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с абс. погрешностью ±0,5 мг (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 28158-04);

- титратор автоматический серии Excellence, диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала от 0,0001 до 100 %, отн. погрешность ±3 % (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 65147-16);

- пипетки градуированные ГОСТ 29227;

- пипетки с одной меткой ГОСТ 29169;

- цилиндры вместимостью 25 см³, 100 см³ по ГОСТ 1770;

- стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81 (массовая доля калия двуххромовокислого (бихромата калия) от 99,950 % до 100,00 %, абсолютная погрешность ± 0,030 %);

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

- йодид калия, ч.д.а. по ГОСТ 4232;

- калий фосфорнокислый однозамещенный, ч.д.а. по ГОСТ 4198;
- натрий фосфорнокислый двузамещенный, ч.д.а. по ГОСТ 11773 или натрий фосфорнокислый двузамещенный двенадцативодный, ч.д.а. по ГОСТ 4172;
- соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б, ЭДТА), х.ч. по ГОСТ 10652;
- тиосульфат натрия, раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н), приготовленный по ГОСТ 25794.2.

Приготовление фосфатного буфера

Растворяют 24,0 г натрия фосфорнокислого двузамещенного безводного (Na₂HPO₄) или 60,5 г двенадцативодного натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na₂HPO₄ · 12 H₂O) и 46 г калия фосфорнокислого однозамещенного KH₂PO₄ в 500 см³ дистиллированной воды. Добавляют 100 см³ дистиллированной воды, содержащей 800 мг ЭДТА. Доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³ в мерной колбе.

Порядок выполнения измерений

Раствор тиосульфата натрия стандартизуют по стандартному образцу бихромата калия (ГСО 2215-81) в соответствии с ГОСТ 25794.2 в день проведения измерений.

В колбу для титрования вместимостью 250 см³ помещают 2 г йодида калия. Приливают 10 см³ фосфатного буферного раствора и 50 см³ исходного раствора диоксида хлора по Б.1. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, используя метод потенциометрического титрования с автоматическим определением конечной точки титрования (по максимуму на дифференциальной кривой).

Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию диоксида хлора (*A*, мг/дм³) вычисляют по формуле

$$A = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{ClO_2} \cdot 1000}{V_{ClO_2}}, \quad (Б.1)$$

- где $C_{Na_2S_2O_3}$ – молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/дм³;
- $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;
- M_{ClO_2} – молярная масса диоксида хлора, г/моль, $M_{ClO_2} = 67,45$ г/моль;
- V_{ClO_2} – объем аликвоты диоксида хлора, см³.

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Относительная погрешность измерений составляет не более ±3 %.

Б.3 Допускается применение других методик измерений, аттестованных в установленном порядке, обеспечивающих запас по точности в полтора – два раза.