

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГЦИ СИ

Зам. генерального директора

ФБУ «Ростест-Москва»



А.С. Евдокимов

«02» июля 2012 г.

«Анализаторы промышленные ADI 2003, ADI 2004, ADI 2016, ADI 2018,
ADI 2019, ADI 2045»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП РТ 1793-2012

Номер Госреестра:

Москва
2012

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы ADI 2003, ADI 2004, ADI 2016, ADI 2018, ADI 2019, ADI 2045, фирмы «Metrohm - Applicon B.V.», Нидерланды (далее – анализаторы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

№ п.п	Наименование операции	Номер пункта документа по методике	Проведение операции при	
			первичной поверке	периодической поверке
1.	Внешний осмотр	6.1.	Да	Да
2.	Опробование	6.2.	Да	Да
3.	Определение метрологических характеристик:	6.3.	Да	Да
	3.1 Определение абсолютной погрешности при измерении температуры	6.3.1	Да	Да
	3.2 Определение абсолютной погрешности канала измерения pH. ¹	6.3.2	Да	Да
	3.3 Определение относительной погрешности анализаторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при кислотно-основном титровании. ¹	6.3.3.	Да	Да
	3.4 Определение относительной погрешности анализаторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при аргентометрическом титровании. ²	6.3.4.	Да	Да
	3.5 Определение относительной погрешности анализаторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при окислительно-восстановительном титровании. ³	6.3.5	Да	Да
	3.6 Определение относительной погрешности анализаторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при измерении содержания воды по методу Карла Фишера. ⁴	6.3.6	Да	Да
	3.7 Определение относительной погрешности при измерении содержания ионов методом стандартных добавок. ⁵	6.3.7	Да	Да
	3.8 Определение относительной погрешности при измерении содержания ионов методом дифференциальной абсорбционной колориметрии. ⁶	6.3.8	Да	Да

¹ Для анализаторов мод. ADI 2016 и ADI 2045 при комплектации электродной парой для кислотно-основного титрования, либо комбинированным стеклянным электродом.

² Для анализаторов мод. ADI 2016 и ADI 2045 при комплектации электродной парой, включающей серебряный электрод проволоочного или иного типа и электрод сравнения, или комбинированный серебряный электрод.

³ Для анализаторов мод. ADI 2016 и ADI 2045 при комплектации Redox комбинированным электродом, либо электродной парой.

⁴ Для анализаторов мод. ADI 2016KF и ADI 2045 при комплектации двойным платиновым электродом.

⁵ Для анализаторов мод. ADI 2003, ADI 2018 и ADI 2045. Определяемые ионы - в зависимости от электрода, входящего в комплект поставки.

⁶ Для анализаторов мод. ADI 2004, ADI 2019 и ADI 2045. Определяемые ионы - в зависимости от длины волны кюветы.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки необходимо применять следующие средства поверки:

- ГСО 7813-2000 хлорид – ион;
- ГСО 8210-2002 медь;
- ГСО 7789-2000 фторид – ион;
- ГСО 7771-2000 ион калия;
- ГСО 7775-2000 ион натрия;
- ГСО 7786-2000 ион аммония;
- ГСО 7793-2000 нитрат - ион;
- ГСО 7758-2000 ион алюминия;
- ГСО 7772-2000 ион кальция;
- ГСО 7781-2000 ион хрома (VI) ;
- ГСО 7766-2000 ион железа (III) ;
- ГСО 7762-2000 ион марганца (II) ;
- ГСО 7785-2000 ион никеля;
- ГСО 7792-2000 нитрит-ион;
- ГСО 7346-96 фенол;
- ГСО 7791-2000 фосфат – ион;
- ГСО 8212-2002 ион кремния;
- ГСО 7861-2000 сульфид – ион;
- ГСО 7770-2000 ион цинка;
- весы лабораторные специального класса точности с НПВ 200 г по ГОСТ 24104;
- мерные колбы 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770;
- пипетки с одной меткой 2 класса точности по ГОСТ 29169;
- шкаф сушильный с погрешностью поддержания температуры не более 5°C;
- водяной термостат с погрешностью поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$ при 25°C;
- буферные растворы pH 2-го разряда по ГОСТ 8.135 ($\Delta = \pm 0,01$);
- термометр ТЛ-4 (0...50)°C с ценой деления 0,1°C;
- термометр ТЛ-4 (50...100) °C с ценой деления 0,1°C;
- натрия гидроокись (NaOH) по ГОСТ 4328, ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 98%;
- калий гидрофталат (HOOC₆H₄COOK) ГСО 2216-81 или по ТУ 6.09-4433-77 (массовая доля основного вещества 99,8...100)%;
- натрий хлористый (NaCl) по ГОСТ 4233, х.ч., массовая доля основного вещества, не менее 99,9%;
- серебро азотнокислое (AgNO₃) по ГОСТ 1277, ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,8%;

- калий двуххромовокислый (калий бихромат) ($K_2Cr_2O_7$) по ГОСТ 4220, чда, массовая доля основного вещества, не менее 99,9%;
- аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) $((NH_4)_2(FeSO_4)_2 \times H_2O)$ по ГОСТ 4208, чда, массовая доля основного вещества, не менее 99,7%;
- ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (MT-HWS-1.0)»;
- стандарт MT-HWS-10.0 производства фирмы «SIGMA-ALDRICH»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- гидразин по ГОСТ 5841-74 ч.д.а., 99,5%;
- гипохлорит натрия по ГОСТ 11086-76;
- калий йодистый по ГОСТ 4232-74, раствор с массовой долей 10%;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 1%;
- натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия), стандарт – титр раствор концентрации $C(Na_2S_2O_3 \times 5H_2O)$ 0.1 моль/дм³ (0,1н.) по ТУ 6-09-2540-87;
- деионизованная вода по ГОСТ Р 52501-2005;
- двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208 – стандарт – титр ТУ 2642-001-4941-5344-99;
- калий фосфорнокислый однозамещенный безводный по ГОСТ 4198, х.ч.;
- калий фосфорнокислый двузамещенный безводный по ГОСТ 11773;
- трилон Б (комплексон III, динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10625;
- диэтилпарафенилендиамин оксалат или сульфат;
- цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 исполнения 1 или 3 ;
- колба коническая типа Кн по ГОСТ 25336-82 исполнения 1 или 2;
- бюретка по ГОСТ 20292-74 исполнения 1 или 3;
- термометр с пределом измерений от 0 до 100.

2.2 Средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, ГСО должны иметь действующие паспорта.

2.3 Допускается применение других средств поверки по классу точности не ниже предусмотренных методикой и допущенных к применению в установленном порядке.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1. При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021, а при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.2.007.0.

3.2. Помещение, в котором осуществляется поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

3.3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с анализаторами в соответствии с прилагаемыми инструкциями. Организацию обучения работающих с анализаторами по безопасности труда производят по ГОСТ 12.0.004.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|--|---------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 20±5 ° |
| - относительная влажность воздуха, %, не более | 60 ° |
| - напряжение питающей среды, В | 220±22. |

Все установки в программе прибора допускается производить в соответствии с инструкцией по эксплуатации, и только квалифицированному персоналу, а также сотрудникам фирмы «Metrohm-Applicon B.V.» и их официальным представителям.

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные операции:

- после доставки анализатора на поверку он должен быть выдержан в помещении не менее 3 часов ;
- приготовить растворы необходимые для поверки;
- включить анализатор в соответствии с руководством по эксплуатации, и прогреть в течение не менее 30 мин.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие поверяемого анализатора следующим требованиям:

- комплектность анализатора, а также маркировка должны соответствовать требованиям руководства по эксплуатации;
- анализатор должен быть чистым;
- анализатор не должен иметь повреждений, влияющих на его работоспособность.

6.2 Опробование.

Осуществить опробование работоспособности всех функций прибора в соответствии с руководством по эксплуатации.

Определить идентификационные характеристики ПО. При включении прибора отображаются его идентификационные данные – номер версии прибора, который должен соответствовать:

ADI2003	V1.20
ADI2004	V1.20
ADI2016	V1.20
ADI2018	V2.10
ADI2019	V2.10
ADI2045	2.3

6.3 Определение метрологических характеристик.

6.3.1 Определение абсолютной погрешности при измерении температуры.

При комплектации прибора термодатчиком, производится измерение температуры раствора. Измерение проводят в одной точке, при которой происходят рабочие измерения содержания вещества. Определение погрешности проводится путем сличения показаний анализатора и эталонного термометра. Погрешность высчитывается по формуле:

$$\Delta T = T_{\text{эт.}} - T_{\text{ан.}}$$

где $T_{\text{эт}}$ – температура измеренная эталонным термометром

$T_{\text{ан.}}$ – температура измеренная анализатором.

Абсолютная погрешность при измерении температуры анализатором не должна превышать $\pm 0,5$ °C.

6.3.2 Определение абсолютной погрешности канала измерения pH.

Определение абсолютной погрешности измерения pH осуществляется по буферным растворам pH 2-го разряда. Проводится калибровка электрода по двум буферным растворам в соответствии с руководством по эксплуатации фирмы. Проводится измерение

pH третьего буферного раствора, значение pH которого лежит внутри диапазона, ограниченного калибровочными буферами. Абсолютная погрешность измерения pH рассчитывается по формуле:

$$\Delta pH = pH_{изм} - pH_{эт}, \text{ где}$$

ΔpH – абсолютная погрешность анализатора при измерении pH;

$pH_{эт}$ – значение pH эталонного буферного раствора;

$pH_{изм}$ – показания прибора.

Абсолютная погрешность измерения pH не должна превышать $\pm 0,05$.

6.3.3 *Определение относительной погрешности титрования и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при кислотно-основном титровании.*

В соответствии с инструкцией на стандарт-титр готовят титрант – водный (спиртовой) раствор гидроокиси натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Используется методика титрования бифталата калия раствором гидроксида натрия.

Вводят в программу определения поправочный коэффициент раствора.

Готовят раствор бифталата калия. Навеску бифталата калия 8г с точностью 0,0002 г помещают в мерную колбу объемом 1000 мл и добавляют растворитель до метки. Содержание полученного раствора рассчитывают по формуле:

$$C = M / 1000,$$

где: C – содержание бифталата калия, г/л;

M – масса навески бифталата калия, взятая для приготовления раствора.

Погружают пробоотборную трубку в контейнер со стандартным образцом.

Запускают программу определения количества вещества. Проводят серию не менее чем из 7 измерений. Результат записывают с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, и рассчитывают по формуле:

$$CKO = \frac{1}{M} \times \sqrt{\frac{\sum (M_i - \bar{M})^2}{(n-1)}} \times 100 \%,$$

$$\text{где } \bar{M} = \frac{\sum M_i}{n}, \text{ где } n - \text{число измерений}$$

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 2,0%.

Относительная погрешность титрования рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{\bar{M}_{пол} - M_{ат}}{M_{ат}} \times 100, \text{ где}$$

$M_{ат}$ - значение массы (концентрации) i-го образца, в анализируемом образце, масс. доля, %;

$\bar{M}_{пол}$ - среднее значение массы (концентрации), полученного в результате титрования образца, масс. доля, %;

Относительная погрешность не должна превышать $\pm 3\%$.

* при периодической поверке допускается использование раствора гидроокиси натрия с концентрацией 0,01 моль/л. В этом случае навеску бифталата калия 3 г с точностью 0,0002 г помещают в мерную

колбу объемом 1000 мл и добавляют растворитель до метки. Рассчитывают содержание бифталата калия по формуле:

$$C = M/1000,$$

где: C – содержание бифталата калия, г/л;

M – масса навески бифталата калия, взятая для приготовления раствора.

Также допускается приготовление раствора бифталата калия с другим содержанием, в зависимости от рабочего диапазона измерений, по приведенной формуле.

6.3.4 Определение относительной погрешности титрования и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при argentометрическом титровании.

Готовят титрант – водный раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л**.

Используется методика титрования хлористого натрия (стандарт-титр) раствором нитрата серебра.

Вводят в программу определения поправочный коэффициент раствора.

Готовят раствор хлористого натрия. Навеску хлористого натрия 4 г с точностью 0,0002 г помещают в мерную колбу объемом 1000 мл и добавляют растворитель до метки. Содержание полученного раствора рассчитывают по формуле:

$$C = M/1000,$$

где: C – содержание натрия хлористого, г/л;

M – масса навески натрия хлористого, взятая для приготовления раствора.

Погружают пробоотборную трубку в контейнер со стандартным образцом.

Запускают программу определения количества вещества. Проводят серию не менее чем из 7 измерений. Результат записывают с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, и рассчитывают по формуле:

$$СКО = \frac{1}{M} \times \sqrt{\frac{\sum (M_i - \bar{M})^2}{(n-1)}} \times 100 \%,$$

где $\bar{M} = \frac{\sum M_i}{n}$, где n - число измерений

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 2,0 %.

Относительная погрешность титрования рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{\bar{M}_{пол} - M_{ат}}{M_{ат}} \times 100, \text{ где}$$

$M_{ат}$ - значение массы (концентрации) i -го образца, в анализируемом образце, масс. доля, %;

$\bar{M}_{пол}$ - среднее значение массы (концентрации), полученного в результате титрования образца, масс. доля, %;

Относительная погрешность не должна превышать $\pm 3\%$.

** при периодической поверке допускается использование раствора нитрата серебра с концентрацией 0,01 моль/л. В этом случае навеску натрия хлористого 2 г с точностью 0,0002 г помещают в мерную колбу объемом 1000 мл и добавляют растворитель до метки. Рассчитывают содержание натрия хлористого по формуле:

$$C = M/1000,$$

где: C – содержание натрия хлористого, г/л;

M – масса навески натрия хлористого, взятая для приготовления раствора.

Также допускается приготовление раствора натрия хлористого с другим содержанием, в зависимости от рабочего диапазона измерений, по приведенной формуле.

6.3.5 Определение относительной погрешности титрования и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при окислительно-восстановительном титровании.

В соответствии с инструкцией на стандарт-титр готовят титрант - водный раствор соли Мора с концентрацией 0,1 моль/л.

Используется методика титрования калия двуххромовокислого (бихромата калия) (стандарт-титр) раствором соли Мора***. Также подготавливается раствор 5% серной кислоты.

Готовят раствор бихромата калия. Навеску бихромата калия 3,4 г с точностью 0,0002г помещают в мерную колбу объемом 1000 мл и добавляют дистиллированную воду до метки. Содержание полученного раствора рассчитывают по формуле:

$$C = M / 1000,$$

где: C – содержание бихромата калия, г/л;

M – масса навески бихромата калия, взятая для приготовления раствора.

Погружают пробоотборную трубку в контейнер со стандартным образцом.

Вспомогательный раствор 5%-серной кислоты вводят в ячейку вручную, с помощью мерной пипетки, в интервал времени, когда идет заполнение ячейки образцом (макрос SAMPLE). Для этого заранее вынимают одну из пробок в крышке титровальной ячейки.

Запускают программу определения количества вещества. Проводят серию не менее чем из 7 измерений. Результат записывают с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, и рассчитывают по формуле:

$$СКО = \frac{1}{\bar{M}} \times \sqrt{\frac{\sum (M_i - \bar{M})^2}{(n - 1)}} \times 100 \%,$$

где $\bar{M} = \frac{\sum M_i}{n}$, где n - число измерений

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 2,0%.

Относительная погрешность титрования рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{\bar{M}_{пол} - M_{ам}}{M_{ам}} \times 100, \text{ где}$$

$M_{ам}$ - значение массы (концентрации) i -го образца, в анализируемом образце, масс. доля, %;

$\bar{M}_{пол}$ - среднее значение массы (концентрации), полученного в результате титрования образца, масс. доля, %;

Относительная погрешность не должна превышать $\pm 3\%$.

*** при периодической поверке допускается использование раствора соли Мора с концентрацией 0,01 моль/л. В этом случае навеску бихромата калия 1,7 г с точностью 0,0002 г помещают в мерную колбу

объемом 1000 мл и добавляют растворитель до метки. Рассчитывают содержание бихромата калия по формуле:

$$C = M / 1000,$$

где: C – содержание бихромата калия, г/л;

M – масса навески бихромата калия, взятая для приготовления раствора.

Также допускается приготовление раствора бихромата калия с другим содержанием, в зависимости от рабочего диапазона измерений, по приведенной формуле.

6.3.6 Определение относительной погрешности титрования и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при титровании методом Карла Фишера.

Для анализаторов ADI2016KF при комплектации двойным платиновым электродом для поверки используется методика определения массовой концентрации воды в стандартном образце (ГСО 9322-2008).

Волюметрическое титрование для анализатора ADI2016KF.

Перед поверкой убедитесь, что растворитель залит (реагент Карла Фишера) в титровальную ячейку, а бюретка заполнена титрантом.

Запустите программу титрования. Анализатор нейтрализует фоновую влагу в ячейке титрования до минимально-допустимого уровня. Саму процедуру титрования рекомендуется начинать при стабильном значении дрейфа меньше 20 мкг/л (оптимально меньше 10 мкг/л).

Определяют поправочный коэффициент (фактор) титранта в соответствии с нормативной документацией.

Для определения относительной погрешности титрования используют ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0)». Вскройте ампулу. Промойте шприц образцом. Наберите в шприц весь объем образца. Шприц взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака. С помощью шприца с длинной иглой вводят в ячейку по 1,0...2,0 мл образца. Массу дозируемого объема определяют на весах как разность показаний весов до и после дозирования. На титрование образца должно уходить 30...70% от объема бюретки.

Проводят не менее 3 измерений определения массовой доли воды. Результат измерений записывают с точностью до четвертой значащей цифры. Полученные результаты отображаются на дисплее или анализатора рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{(\bar{W} - W)}{W} \times 100, \%$$

где W - содержание воды в анализируемом образце, масс. доля, % (ppm);

$\bar{W}$ - среднее значение массовой доли воды, полученного в результате измерений, масс. доля, % (ppm);

где $\bar{W} = \frac{\sum W_i}{n}$, где n - число измерений.

Относительная погрешность не должна превышать $\pm 5\%$.

Для определения случайной составляющей погрешности титрования используют стандарт МТ-НWS-10.0. Вскройте ампулу. Промойте шприц образцом. Наберите в шприц весь объем образца. Шприц взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака. С помощью шприца с длинной иглой вводят в ячейку по 0,5...1,5 мл образца. Массу дозируемого объема определяют на весах как разность показаний весов до и после дозирования. На титрование образца должно уходить 30...70% от объема бюретки. Проводят не менее 7 измерений.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, и рассчитывают по формуле:

$$CKO = \frac{1}{\bar{W}} \times \sqrt{\frac{\sum (W_i - \bar{W})^2}{(n-1)}} \times 100 \%,$$

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 3,0 %.

6.3.7 Определение относительной погрешности анализатора при измерении содержания ионов методом стандартных добавок.

Приготовить растворы в зависимости от диапазона измерений в трех точках: 30%, 50%, 70 % от диапазона, согласно Приложению 1.

В процессе измерений следят за отсутствием воздуха в соединительных и дозирующих трубках.

Проверяют установку нуля прибора дистиллированной водой. Каждое измерение проводится не менее трех раз.

Измерения прибором выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации. Определение погрешности прибора проводят путем сравнения полученной в результате измерения средней величины концентрации ионов раствора и действительного значения раствора. Среднее для трех измерений рассчитывается по формуле:

$$\text{где } \bar{W} = \frac{\sum W_i}{n}, \text{ где } n - \text{число измерений,}$$

W - содержание раствора в анализируемом образце, мг/л;

$\bar{W}$ - среднее значение содержания раствора, полученного в результате измерений, мг/л;

Относительная погрешность рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{W_{\text{пол}} - \bar{W}}{\bar{W}} \times 100, \text{ где}$$

$\bar{W}$ – среднее измеренное прибором значение концентрации в мг/л;

$W_{\text{пол}}$ - действительное значение концентрации в мг/л.

Относительные погрешности измерений и диапазоны измерений для различных видов ионов и анализаторов приведены в Приложении 2.

6.3.8 Определение относительной погрешности анализаторов при измерении содержания ионов методом дифференциальной абсорбционной колориметрии.

Приготовить растворы в зависимости от диапазона измерений в трех точках: 30%, 50%, 70 % от диапазона, согласно Приложению 1.

В процессе измерений следят за отсутствием воздуха в соединительных и дозирующих трубках.

Каждое измерение проводится не менее трех раз.

Измерения прибором выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации. Определение погрешности прибора проводят путем сравнения полученной в результате измерения средней величины концентрации ионов раствора и действительного значения раствора. Среднее для трех измерений рассчитывается по формуле:

$$\text{где } \bar{W} = \frac{\sum W_i}{n}, \text{ где } n - \text{число измерений,}$$

W - содержание раствора в анализируемом образце, мг/л;

$\bar{W}$ - среднее значение содержания раствора, полученного в результате измерений, мг/л.

Относительная погрешность рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{W_{\text{пол}} - \overline{W}}{\overline{W}} \times 100, \text{ где}$$

$\overline{W}$ – среднее измеренное прибором значение концентрации в мг/л;

$W_{\text{пол}}$ – действительное значение концентрации в мг/л.

Относительные погрешности измерений и диапазоны измерений для различных видов ионов и анализаторов приведены в Приложении 3.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 На анализатор, прошедший поверку с положительным результатом, выдается свидетельство о поверке установленной формы.

7.2 При отрицательных результатах поверки выдается извещение о непригодности с указанием причин непригодности, а анализатор не допускается к применению.

Начальник лаборатории поверки
и испытаний оптико-физических
и физико-химических СИ №448



В.В. Рыбин

Инженер по метрологии
лаб. №448 ФБУ «Ростест-Москва»



Ю.А. Иванова

Приготовление контрольных растворов

1. Приготовление контрольных растворов из ГСО.

Приготовление контрольных растворов производится согласно инструкции на ГСО путем разбавления. При необходимости можно приготовить промежуточный раствор, путем разбавления основного.

Действительное значение массовой концентрации иона в контрольном растворе вычисляют по формуле:

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{V_k}{V_0},$$

Где C_0 – действительное значение массовой концентрации компонента в стандартном образце, мкг/см^3 ;

V_0 – объем исходного раствора, использованный для приготовления данного раствора;

V_k – объем приготовленного раствора (1000 см^3).

Если для определения концентрации нитрит- или нитрат-ионов используется анализатор, откалиброванный на содержание азота, результаты анализа необходимо умножить на 4,43 - для нитратов, и на 3,28 - для нитритов.

Аналогично, если анализатор фосфатов откалиброван в единицах содержания фосфора, то для перехода к фосфат-ионам результаты необходимо умножать на 3,13.

Для переноса необходимого объема концентрированного раствора используйте пипетки с относительной погрешностью не более 1% по ГОСТ 1770-74.

2. Приготовление контрольных растворов гидразина.

Растворы готовят в соответствии с рабочим диапазоном прибора из гидразина сернокислого по ГОСТ 5841-74, предварительно высушенного при температуре 150°C . Для рабочего диапазона до 500 мкг/л подготавливают три раствора (30%, 50%, 70% от диапазона) 150 мкг/дм^3 , 250 мкг/дм^3 , 350 мкг/дм^3 . Для этого гидразин растворяют в мерной колбе 1000 см^3 навеской: $0,609 \text{ г}$ для концентрации 150 мкг/дм^3 , $1,015 \text{ г}$ для концентрации 250 мкг/дм^3 , $1,421 \text{ г}$ для концентрации 350 мкг/л .

3. Приготовление контрольных растворов для определения свободного и общего хлора.

Растворы готовятся путем последовательного разбавления гипохлорита натрия деионизованной водой.

Требуемые аликвоты (A , см^3), гипохлорита натрия для приготовления поверочных растворов рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{C \times V}{\bar{X} \times 10^3}$$

Где C – массовая концентрация поверочного раствора (от $0,05$ до $3,00$) мг/дм^3 ;

V – объем колбы, см^3

$\bar{X}$ – массовая концентрация свободного хлора в гипохлорите натрия, г/дм^3 .

Растворы используют в день приготовления.

3.1 Определение массовой концентрации в приготовленных растворах.

Готовят вспомогательные растворы.

- Раствор серной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм³.

В химический стакан из термостойкого стекла переносят 500 см³ дистиллированной воды и медленно, перемешивая добавляют 14 см³ концентрированной серной кислоты.

- Раствор тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Раствор готовят из стандарт – титра в соответствии с прилагаемой инструкцией по применению.

- Приготовление раствора тиосульфата натрия 0,01 моль/дм³.

100 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ переносят в мерную колбу на 1000 см³, добавляют 0,2г углекислого натрия и доводят объем до метки деионизованной водой. Срок хранения 10 дней.

- Раствор крахмала с массовой долей 1%.

Раствор готовят по ГОСТ 4517-87. 1,0 г растворимого крахмала в 10 см³ деионизованной воды. Полученную суспензию вливают в 90 см³ кипящей деионизованной воды. Кипячение продолжается до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Охлажденный раствор переливают в бутылку с притертой пробкой и хранят в таком виде до заметного помутнения. Раствор используют в течение 24 часов.

- Приготовление раствора иодида калия с массовой долей 10%

10 г иодида калия растворяют в 100 см³ деионизованной воды. Раствор переливают в емкость из темного стекла. Срок хранения 1 месяц.

- Приготовление раствора соли Мора

Готовят согласно инструкции по применению ГСО 8201-2002 или по инструкции по применению стандарт-титра соли Мора.

1,0 см³ раствора приготовленного раствора соответствует 0,1 мг активного хлора. Если определение проводится в 100 см³ анализируемого раствора, то количество соли Мора в см³, израсходованное на титрование, соответствует массовой концентрации (в мг/дм³) хлора, монохлорамина, или дихлорамина. Срок хранения 1 месяц в темном месте.

- Приготовление фосфатного буфера

К 2,4 г фосфорнокислого натрия двузамещенного и 4,6 г фосфорнокислого калия однозамещенного приливают 10 см³ 0,8 %-го раствора трилона Б и доводят деионизованной водой до 100 см³. Срок хранения 1 месяц.

- Приготовление индикатора диэтиленпарафенилендиамина (оксалата или сульфата) 0,1 % раствора

0,15 г N, N – Диэтил-п-парафенилендиамин сернокислой соли растворяют в 100 см³ деионизованной воды с добавлением 2 см³ 10 %-го раствора серной кислоты, приготовленного по ГОСТ 4212. Срок хранения 1 месяц в темном месте.

Выполнение измерений.

3.1 Выполнение измерений массовой концентрации свободного хлора йодометрическим методом.

10 см³ анализируемого раствора переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 см³ раствора йодида калия с массовой долей 10%, перемешивают, прибавляют 20 см³ раствора серной кислоты, вновь перемешивают, закрывают колбу крышкой и помещают в темное место.

Через 5 минут титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляют 2-3 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора. Регистрируют объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование – V₁, см³.

Аналогичным образом проводят титрование второй порции анализируемого раствора (параллельное титрование), регистрируя объем тиосульфата натрия V₂, см³.

Вычисляют среднее арифметическое значение V_{ср}:

$$V_{cp} = \frac{V_1 + V_2}{2} \quad (1)$$

, и проверяют приемлемость результатов параллельных титрований по условию

$$\frac{|V_1 - V_2|}{V_{cp}} \times 100 \leq d_v \quad (2)$$

Где d_v – норматив, %. Для вероятности $P=0,95$, норматив равен 3,5%.

При невыполнении данного условия могут быть использованы методы поверки приемлемости промежуточных результатов согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (п. 5.2.)

Проводят холостой опыт: вместо анализируемого раствора используют деионизованную воду. Проводят два параллельных титрования и вычисляют средний объем тиосульфата натрия V_x (см³).

Массовую концентрацию свободного хлора в растворе (x_i), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{(V_{cp} - V_x) \times 0,355 \times 1000}{V_p} \quad , \quad (3)$$

Где 0,355 – масса свободного хлора (в мг) эквивалентная 1 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³;

V_p – объем анализируемого раствора, см³.

3.2 Выполнение измерений массовой концентрации свободного и общего хлора методом Пейлина.

3.2.1 Определение содержания свободного хлора.

В коническую колбу для титрования помещают 5 см³ фосфатного буфера, 5 см³ раствора N, N – Диэтил-п-парафенилендиамин сернокислой соли доливают 100 см³ анализируемого раствора, раствор перемешивают. В присутствии свободного хлора раствор окрашивается в розовый цвет, его быстро титруют (не прекращая перемешивать) из микробюретки раствором соли Мора до полного обесцвечивания. Фиксируют объем, пошедший на титрование.

3.2.2 Определение содержания монохлорамина.

В колбу с оттитрованным раствором (п.3.2.1) добавляют кристаллик (2-3 мг) йодистого калия, раствор перемешивают. В присутствии монохлорамина мгновенно появляется розовая окраска, которую сразу же оттитровывают раствором соли Мора. Фиксируют объем, пошедший на титрование.

3.3.3 Определение содержания дихлорамина.

В колбу с оттитрованным раствором (п.3.2.2) добавляют около 1,0 г йодистого калия, раствор перемешивают до полного растворения соли. Появление розовой окраски свидетельствует о наличии в растворе дихлорамина. Раствор титруют стандартным раствором соли Мора до исчезновения окраски. Фиксируют объем, пошедший на титрование (V_d).

Определение повторяют для второй порции раствора. Вычисляют среднее арифметическое значение объемов, пошедших на каждое титрование: V_c – по пп. 3.2.1, V_d – по п. 3.2.3 – и проверяют приемлемость результатов титрования по условию (2).

Массовую концентрацию свободного хлора (X_n), мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$X_{\text{п}} = \frac{V_c \cdot 0,1 \cdot 1000}{V_p} \quad (4)$$

Где V_c – объем соли Мора, израсходованный на титрование свободного хлора (среднее значение), см^3 ;

V_p – объем анализируемого раствора, см^3 ;

0,1 – количество свободного хлора, соответствующее 1 см^3 раствора соли Мора, мг.

Массовую концентрацию общего хлора ($X_{\text{общ.}}$), мг/дм^3 , вычисляют по формуле:

$$X_{\text{общ.}} = \frac{(V_c + V_{\text{м}} + V_{\text{д}}) \times 0,1 \times 1000}{V_p} \quad , (5)$$

Где $V_{\text{м}}$, $V_{\text{д}}$ – объемы соли Мора, израсходованные на титрование монохлордиамина и дихлорамина, соответственно, (средние значения) см^3 .

Технические характеристики анализаторов промышленных ADI2003, ADI2018, ADI2045 при использовании метода определения ионов с помощью ионоселективных электродов

Определяемые ионы, вещества	ADI 2003		ADI 2018, ADI2045	
	Диапазон измерений, мг/л	Пределы допускаемых значений относительной погрешности, %	Диапазон измерений, мг/л	Пределы допускаемых значений относительной погрешности, %
Хлориды	20-1500	8,0	10-1500	5,0
Медь	0,06 - 6500	10,0	0,06 - 6500	8,0
Фториды	0,02-10	8,0	0,02-10	5,0
Калий	0,4 -150	8,0	0,4 -150	5,0
Натрий	0,02-1500	8,0	0,02-1500	5,0
Натрий	0,001-0,03	8,0	0,1-0,03	10,0
Аммоний	1,0-200	8,0	1,0-200	5,0
Нитраты	0,6-1500	8,0	0,6-1500	5,0
Аммиак (газочувствит.)	1,0 - 200	15,0	1,0 - 200	12,0

Технические характеристики анализаторов промышленных ADI2004, ADI2019, ADI2045 при использовании колориметрического метода определения ионов.

Определяемые ионы, вещества	ADI 2004		ADI 2019, ADI2045	
	Диапазон измерений, мг/л	Пределы допускаемых значений относительной погрешности, %	Диапазон измерений, мг/л	Пределы допускаемых значений относительной погрешности, %
Алюминий	0,1-10,0	8,0	0,1-10,0	5,0
Алюминий	0,01-0,2	12,0	0,005-0,2	10,0
Аммоний	0,01-1,0	8,0	0,005-1	5,0
Кальций	0,01-0,1	15,0	0,002-0,1	15,0
Кальций	1,0 - 150	8,0	1,0-150	5,0
Хлор общий, свободный	0,06-3,0	8,0	0,06-3,0	5,0
Хром	0,05-1,0	8,0	0,002-1,0	5,0
Медь	0,05-5,0	8,0	0,002-5,0	5,0
Гидразин	0,01-0,2	8,0	5-500	5,0
Железо	0,01-5,0	8,0	0,005-5,0	5,0
Марганец	0-100	12,0	0,01-0,1	10,0
Никель	0,01-3,0	8,0	0,003-3,0	5,0
Нитраты,	0,01-0,2	12,0	0,01-0,2	10,0
Нитриты	0,02-0,15	8,0	0,01-0,15	5,0
Фенолы	0,02-5,0	8,0	0,01-5,0	5,0
Фосфаты	0,01-7,0	8,0	0,005-7,0	5,0
Кремний	0,005-1,0	8,0	0,005-1,0	5,0
Кремний	0,005-0,05	12,0	0,002-0,1	10,0
Сульфиды	0,05-2,5	8,0	0,02- 2,5	5,0
Цинк	0,01-2,0	8,0	0,01-2,0	5,0