

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
"ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"

Н.И. Ханов

"22" августа 2013 г.



Анализаторы общего органического углерода QuickTOC_ULTRA

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-242-1316-2013

Руководитель отдела
ГЦИ СИ "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"


Л.А.Конопелько

Старший научный сотрудник
А.Б. Копыльцова



Санкт-Петербург
2013

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы общего органического углерода QuickTOC_ULTRA (далее – анализаторы) фирмы «LAR Process Analyzers AG», Германия, и устанавливает методы и средства их первичной поверки при ввозе в страну, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками- 1 год.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции:

Таблица 1

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			в процессе эксплуатации	после ремонта
1.	Внешний осмотр, проверка комплектности.	6.1	Да	Да
2.	Опробование	6.2	Да	Да
3.	Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.3	Да	Да
4.	Определение метрологических характеристик.	6.4	Да	Да

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1. Сахароза, ч.д.а. ГОСТ 5833-75.

2. ГСО 7193-95 «Государственный стандартный образец состава водного раствора общего азота (8А-1)» или Государственный стандартный образец состава трилона Б (динатриевая соль этилендиамин-N,N,B,N тетрауксской кислоты) 1-ого разряда ГСО 2960-84 состава трилона Б (динатриевая соль этилендиамин-N,N,B,N тетрауксской кислоты) 1-ого разряда.

3. ГСО 7425-97 «Государственный стандартный образец состава водного раствора ХПК (бихроматная окисляемость воды)» или ГСО 8048-94 «Государственный стандартный образец биологического (БПК) и химического (ХПК) потребления кислорода».

4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

5. Система очистки воды, массовая концентрация общего органического углерода в воде на выходе не более 15 мкг/л. Например, система очистки воды Milli-Q Advantage A10, Millipore, массовая концентрация общего органического углерода на выходе системы не более 15 мкг/л.

Характеристики ГСО приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	№ стандартного образца	Аттестованная характеристика	Аттестованное значение (интервал аттестованных значений)	Границы относительной погрешности ($\pm\delta$), % ($P=0,95$)
1.	ГСО 7193-95	Массовая концентрация общего азота, г/дм ³	0,507	$\pm 1,0$
2.	ГСО 2960-84	Массовая доля основного вещества (динатриевая соль	99,7 - 100	$\pm 0,1$

		этилендиамин-N,N,B,N тетрауксской кислоты), %		
3.	ГСО 7425-97	Химическое потребление кислорода (бихроматная окисляемость воды), мг/дм ³	10 000	±1,5
	ГСО 8048-94	Биологическое (БПК) и химическое (ХПК) потребление кислорода	90 180	±1,5

Допускается применение других средств поверки с характеристиками не хуже указанных, допущенных к применению в установленном порядке.

При прекращении действия нормативно-технических документов, использованных в тексте методики, они автоматически прекращают свое действие в данной методике. При введении в действие новых нормативно-технических документов, взамен отмененных, они автоматически вводятся в действие в данной методике.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации на анализаторы.

4. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °C (20±5)
- атмосферное давление, кПа от 84 до 106,7
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80
- питание - сети переменного тока
 - напряжением, В 220⁺²²₋₃₃
 - частотой, Гц (50±1)

5. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1. Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- Анализатор следует выдержать при температуре поверки в течение не менее двух часов.
- Установку и подготовку анализатора к работе проводят в соответствии с эксплуатационной документацией.
- На основе ГСО подготовить контрольные растворы сахарозы, азота и ХПК (бихроматная окисляемость воды), применяемые при поверке, согласно Приложению 2.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1. 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 считается выдержавшим поверку, если он соответствует всем требованиям, перечисленным в п.6.1.

6.2. Опробование.

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

6.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения проводится визуально при включении системы: в процессе автотестирования на индикаторе должны отображаться наименование ПО и номер версии ПО.

Результат проверки соответствия программного обеспечения 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
QickTOC Ultra	Quicktocxy-4-2b6455.lar	Не ниже 4.2.0

6.4. Определение метрологических характеристик.

6.4.1. Определение относительной погрешности анализатора производится путем измерения содержания измеряемого показателя (массовая концентрация общего органического углерода и/или общего азота и/или бихроматной окисляемости воды)¹ в контрольных растворах и сравнением результатов измерений с действительными значениями. Контрольные растворы готовят в соответствии с Приложением 2 к настоящей методике. При поверке должно быть использовано не менее трех контрольных растворов и/или ГСО, значение показателя в которых должно соответствовать началу, середине и концу диапазона измерений анализатора. Диапазон, в котором проводится поверка, может составлять часть максимального диапазона измерений, указанного в технической документации анализатора².

6.4.2. Порядок проведения поверки.

6.4.2.1. Устанавливают параметры измерения в окне «Measurment Parameters»:

- ▲ фактор концентрирования - 1;
- ▲ время заполнения емкости для пробы — 5 с;
- ▲ время перемешивания — 20 с;
- ▲ количество последовательных измерений — 2;
- ▲ исключаемые значения измерений — 0;

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

² Должен быть утвержден Руководителем предприятия, на котором эксплуатируется анализатор.

- ▲ Максимальный коэффициент отклонения измерений — по умолчанию «0»;
- ▲ промывка перед измерениями - «да»;
- ▲ число промывок - 1

Контрольные растворы (Приложение 2, таблица 2) последовательно вводят в анализатор через порт забора пробы с помощью встроенных перистальтических насосов согласно РЭ.

6.4.2.2. Запускают процесс измерения согласно РЭ анализатора. В качестве идентификатора образца задают наименования контрольных растворов и/или стандартных образцов, используемых в процедуре поверки. Для запуска процедуры измерения выполняют соответствующие операции, указанные в Руководстве по эксплуатации, например, при анализе общего углерода - в разделе 4 «Как работать с системой QuickTOC_Ultra».

6.4.2.3. Проводят измерение и считывают результаты измерения массовой концентрации общего органического углерода и/или общего азота, и/или ХПК (бихроматной окисляемости).

6.4.2.4. Проводят по 2 измерения для каждого контрольного раствора и/или ГСО и вычисляют относительную погрешность анализатора для каждого измерения по формуле:

$$\delta_i = \frac{|C_{\text{насп}} - C_i|}{C_{\text{насп}}} \times 100\% \quad (2)$$

где: C_i - i -ый результат измерения массовой доли компонента.

$C_{\text{насп}}$ - действительное значение показателя, рассчитанное по Приложению 1 или указанное в паспорте на ГСО.

6.4.2.5. За значение относительной погрешности принимается максимальное значение, полученное в п.6.3.2.4. Анализатор считается выдержавшим поверку, если относительная погрешность не превышает значений, указанных в Таблице 4:

Таблица 4

Диапазон показателя	Пределы допускаемой относительной погрешности, %
ТОС (Общий органический углерод)	
в диапазоне от 1 до 200 мг/дм ³	± 30
в диапазоне св. 200 до 4000 мг/дм ³	± 15
в диапазоне св 4 000 мг/дм ³	± 5
TN (Общий органический азот)	
в диапазоне от 1 до 200 мг/дм ³	± 30
в диапазоне св. 200 мг/дм ³	± 15
ХПК (Химическое потребление кислорода)	
в диапазоне от 10 до 100 мг/дм ³	± 30
в диапазоне св. 100 до 1000 мг/дм ³	± 15
в диапазоне св 1 000 мг/дм ³	± 5

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Форма протокола приведена в Приложении 1 к настоящей методике.

7.2. Положительные результаты поверки оформляются записью в формуляре и выпиской свидетельства о поверке

7.3. В случае отрицательных результатов выписывается извещение о непригодности с указанием конкретных результатов поверки.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Наименование:

Зав. номер _____

Тип _____

Дата выпуска _____

Представлен _____

Поверка проводится согласно документу МП 242-1316-2013 «Анализаторы общего органического углерода QuickTOC_ULTRA. Методика поверки», утвержденная ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 22 августа 2013 г.

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха, °C

- атмосферное давление, кПа

- относительная влажность, %

Результат определения относительной погрешности анализатора

Таблица 1

№ п/п	Номер и наименование контрольного раствора или ГСО	Действительное (аттестованное) значение, мг/дм ³	Норматив относительной погрешности, %	Результат определения, %		Относительная погрешность, %	
				№1	№2	№1	№2
1							

Относительная погрешность измерения не превышает норматива _____%.

Заключение _____

Подпись поверителя

Дата _____

1. Методика приготовления контрольных растворов общего органического углерода, общего азота и бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода)

Для приготовления контрольных растворов общего органического углерода, общего азота и бихроматной окисляемости воды (химического потребления кислорода) применяют оборудование и реактивы, указанные в п.2 методики поверки. Используют следующие оборудование, посуду и материалы:

-Весы аналитические, специального класса точности, с пределом взвешивания 210 г, погрешность взвешивания ± 0.0001 г.

-Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-20-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.

-Стаканы химические вместимостью 200 см³, ГОСТ 1770.

-Колбы мерные с притертой пробкой 2-ого класса точности по ГОСТ 1770.

-Цилиндры мерные исполнения 1, вместимостью 50,0 и 100,0 см³ по ГОСТ 1770.

-Пипетки 2-ого класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.

-Термометр ртутный по ГОСТ 28298-90.

Технические требования к воде дистиллированной приведены в таблице 1.

Таблица 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	-

Контрольные растворы в диапазоне массовой концентрации общего органического углерода свыше 10 мг/дм³, общего азота и бихроматной окисляемости допустимо готовить разбавлением сахарозы и ГСО дистиллированной водой по ГОСТ 6709. Для контрольных растворов общего органического углерода ниже 10 мг/дм³ допустимо использовать только воду, очищенную в специализированных лабораторных системах очистки (см. раздел 2, п. 5 настоящей методики). Приготовление контрольных растворов проводят при температуре (20 $\pm$ 5) °С.

2. Приготовление контрольных растворов на основе сахарозы и ГСО

Таблица 2

Количество реагента или ГСО	Конечный объем контрольного раствора, см ³	Значение показателя, мг/дм ³	Индекс контрольного раствора
Контрольные растворы общего органического углерода			
Навеска сахарозы 59,43 $\pm$ 0,01 г	500	50 000	1С

Аликвота раствора 1С	100 см ³	500	10 000	2С
Аликвота раствора 1С	40 см ³	500	4 000	3С
Аликвота раствора 1С	10 см ³	500	1 000	4С
Аликвота раствора 1С	2,0 см ³	500	200	5С
Аликвота раствора 1С	1,0 см ³	500	100	6С
Аликвота раствора 4С	5,0 см ³	500	10	7С
Аликвота раствора 4С	0,5 см ³	500	1	8С
Контрольные растворы общего азота				
Навеска 6,28±0,01 г ГСО 2960-84 состава трилона Б.		1000	5 000	1N
Аликвота раствора 1N	100 см ³	500	1 000	2N
Аликвота раствора 1N	20 см ³	500	200	3N
Аликвота раствора 1N	10 см ³	500	100	4N
Аликвота раствора 1N	1,0 см ³	500	10	5N
Аликвота раствора 4N	5,0 см ³	500	1	6N
Контрольные растворы ХПК				
ГСО 7425-97		-	10 000	1ХПК
Аликвота раствора 1ХПК	10 см ³	100	1000	2ХПК
Аликвота раствора 2ХПК	10 см ³	100	100	3ХПК
Аликвота раствора 2ХПК	1,0 см ³	100	10	4ХПК
Аликвота раствора 4ХПК	10 см ³	100	1	5ХПК

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

Погрешность действительного значения концентрации контрольного раствора по процедуре приготовления рассчитывают по формуле (3) для растворов по пп.2.1. – 2.3. и по формуле (4) для растворов по п. 2.5.

$$\Delta_C = 1,1 * \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2} \quad (3)$$

где: С-концентрация контрольного раствора, %;
m – масса навески сахарозы или объем аликвоты раствора ГСО, г (см³);
v – объем раствора, см³;
Δ_m – погрешность весов, г;
Δ_v – погрешность мерной посуды, см³;
δ – предел обнаружения примесей при контроле чистоты растворителя, %;
с_a – аттестованное значение концентрации компонента в сахарозе или ГСО 2960-84, %;
Δс_a – относительная погрешность аттестованного значения контрольного раствора, %.

$$\Delta_c = 1,1 * \sqrt{\left(\frac{\Delta v_1}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_2}{v_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2} \quad (4)$$

где: С-концентрация контрольного раствора, %;
 v_1 – объем раствора, отмеряемый пипеткой, см³;
 v_2 – объем мерной колбы, см³;
 Δv_1 – предел погрешности используемой пипетки, см³;
 Δv_2 – предел погрешности используемой мерной колбы, см³;
 δ – предел обнаружения примесей при контроле чистоты растворителя, %;
 c_a – аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, %;
 Δc_a – относительная погрешность аттестованного значения ГСО, %.

Таблица 3.

Характеристики средств измерений, используемые при приготовлении поверочных растворов.

Наименование СИ	НТД на СИ	Измеряемая величина	Значение измеряемой величины	Предел допускаемой абсолютной погрешности СИ
Весы лабораторные	ГОСТ 24104	Масса	До 210 г	±0,00001 г
Колба мерная 2-500-2	ГОСТ 1770	Объем	500 см ³	±0,50 см ³
Колба мерная 2-250-2			250 см ³	±0,30 см ³
Колба мерная 2-200-2			200 см ³	±0,25 см ³
Колба мерная 2-100-2			100 см ³	±0,20 см ³
Колба мерная 2-50-2			50 см ³	±0,12 см ³
Пипетка 2-1-1	ГОСТ 29169	Объем	1 см ³	±0,0030 см ³
Пипетка 2-1-2			2 см ³	±0,0070 см ³
Пипетка 2-1-5			5 см ³	±0,015 см ³
Пипетка 2-1-10			10 см ³	±0,020 см ³
Цилиндры мерные исполнения 1, вместимостью 50,0 см ³ 100,0 см ³	ГОСТ 1770	Объем	50	± 0,5 %
			100	± 0,5 %

5. При использовании средств измерения, ГСО и реактивов, указанных в п.1 настоящего приложения, относительная погрешность контрольных растворов, приготовленных по данной методике, не превышает значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4.

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов.

Индекс контрольного раствора	Значение показателя, мг/дм ³	Относительная погрешность, %
Контрольные растворы общего органического углерода		
1С	50000	2,0
2С	10000	3,0

3C	4000	3,0
4C	1000	3,0
5C	200	3,0
6C	100	3,0
7C	10	3,0
8C	1,0	4,0
Контрольные растворы общего азота		
1N	5000	2,0
2N	1000	3,0
3N	200	3,0
4N	100	3,0
5N	10	3,0
6N	1	4,0
Контрольные растворы ХПК		
1ХПК	10000	2,0
2ХПК	1000	3,0
3ХПК	100	3,0
4ХПК	10	3,0
5ХПК	1	3,0