

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
(ФГУП «УНИИМ»)**

Утверждаю

Директор ФГУП «УНИИМ»



С.В. Медведевских

2018 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Криоскоп CRYETTE WR 5009

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 52-241-2018

Екатеринбург

2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)**
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Крашенинина М.П.**
- 3 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» в июле 2018 г.**

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	5
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	5
5	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ.....	6
6	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ	6
7	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ.....	6
8	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ.....	7
	8.1 Внешний осмотр.....	7
	8.2 Опробование.....	7
	8.3 Проверка метрологических характеристик.....	8
9	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ	11
	ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	12
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	15

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на Криоскоп CRYETTE WR 5009 (далее – анализатор) производства фирмы «Precision system INC», США и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Поверка анализатора 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 N 1815 от 02.07.2015 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

ГОСТ 8.009-84 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений

ГОСТ 8.021-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений массы

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

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрия хлористый. Технические условия

ГОСТ 5955-75 Реактивы. Бензол. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25828-83 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

ТУ 6-09-3705-74 Тетрадекан. Технические условия

ГСССД 154-91 Таблицы стандартных справочных данных. Водные растворы хлоридов натрия и калия. Понижение температуры замерзания и эффективные (осмотические) концентрации

3 Операции поверки

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

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	8.1	да	да
2 Опробование	8.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик	8.3		
3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений понижения температуры замерзания растворов	8.3.1	да	да
3.2 Проверка диапазона измерений понижения температуры замерзания растворов	8.3.2	да	да
3.3 Проверка относительной погрешности измерений эффективной (осмотической) концентрации	8.3.3	да	да
3.4 Проверка диапазона измерений эффективной (осмотической) концентрации	8.3.4	да	да
3.5 Проверка относительной погрешности измерений молярной массы	8.3.5	да	да
3.6 Проверка диапазона измерений молярной массы	8.3.6	да	да

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

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- рабочий эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г по ГОСТ 8.021-2015;
- колбы мерные II класса точности вместимостью 50, 100 см³ по ГОСТ 1770;
- прибор комбинированный Testo-625 с диапазоном измерений температуры от минус 10 до плюс 60 °С, пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,5$ °С, с диапазоном

измерений относительной влажности от 0 до 99,9 %, пределы допускаемой погрешности измерений ± 3 % в диапазоне от 5 до 95 %;

4.2 Для приготовления поверочных растворов применяют:

- натрий хлористый, х.ч. по ГОСТ 4233;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- бензол, х.ч. по ГОСТ 5955;
- тетрадекан, ч. по ТУ 6-09-3705-74;
- гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828;
- эйкозан (массовая доля основного вещества не менее 97 %), Sigma-Aldrich.

4.3 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих требуемую точность и диапазоны измерений.

5 Требования безопасности и требования к квалификации поверителей

5.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №328н от 24 июля 2013 г., требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

5.2 Наличие приточно-вытяжной вентиляции.

5.2 Поверитель перед проведением поверки анализаторов должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на анализатор и пройти обучение по технике безопасности на месте проведения поверки.

6 Условия проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C от 15 до 30
- относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °C), %, не более 80

6.2 Анализаторы устанавливаются вдали от источников магнитных и электрических полей.

7 Подготовка к поверке

7.1 Поверочные растворы подготовить в соответствии с приложением А.

7.2 Анализатор подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ).

7.2.1 Юстировка анализатора для проведения измерений водных растворов должна быть проведена с использованием:

- натрий хлористый, х.ч. по ГОСТ 4233;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

Провести измерения понижения температуры замерзания воды дистиллированной не менее трех раз. Принять эту точку за нулевое значение, при помощи винта «ZERO» обнулить показания.

Провести измерения раствора хлорида натрия с эффективной (осмотической) концентрация 500 ммоль/кг, приготовленного в соответствии с приложением А. Провести сравнение полученного результата понижения температуры замерзания со справочным значением (см. приложение А, таблица А.1). В случае расхождения результатов измерений более, чем на 0,005 °С, провести корректировку калибровки с помощью винта «SLOPE».

7.2.2 Юстировка анализатора для проведения измерений неводных растворов должна быть проведена с использованием:

- бензол, х.ч. по ГОСТ 5955;
- тетрадекан, ч. по ТУ 6-09-3705-74.

Провести измерения понижения температуры замерзания раствора бензола не менее трех раз. Принять эту точку за нулевое значение при помощи винта «ZERO» обнулить показания.

Провести измерения раствора тетрадекана в бензоле, приготовленного в соответствии с приложением А. Провести сравнение полученного результата понижения температуры замерзания со справочным значением (см. приложение А, формула А.7). В случае расхождения результатов измерений более, чем на 0,005 °С, провести корректировку калибровки с помощью винта «SLOPE».

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование.

Проверить работоспособность органов управления и регулировки анализатора при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений понижения температуры замерзания растворов

Для проверки абсолютной погрешности измерений понижения температуры замерзания растворов использовать поверочные растворы, приготовленные в соответствии с приложением А пункт А.2.

Для каждого поверочного раствора произвести не менее трех последовательных измерений понижения температуры замерзания.

Рассчитать абсолютную погрешность измерений понижения температуры замерзания для каждого поверочного раствора по формуле

$$\Delta(\Delta T_{zij}) = |\Delta T_{zij} - \Delta T_{z\text{амп}j}|, \quad (1)$$

где ΔT_{zij} - результат i -го измерения понижения температуры замерзания в j -ом поверочном растворе, °C;

$\Delta T_{z\text{амп}j}$ - справочное значение понижения температуры замерзания j -го поверочного раствора (водного раствора хлорида натрия) ($j = \overline{1...3}$), °C;

Полученные значения абсолютной погрешности измерений понижения температуры замерзания должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

8.3.2 Проверка диапазона измерений понижения температуры замерзания растворов

Проверку диапазона измерений понижения температуры замерзания растворов провести одновременно с проверкой абсолютной погрешностей измерений понижения температуры замерзания растворов по 8.3.1 (провести измерения понижения температуры замерзания растворов в начале, середине и в конце диапазона измерений).

Полученные значения диапазона измерений понижения температуры замерзания растворов должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

8.3.3 Проверка относительной погрешности измерений эффективной (осмотической) концентрации

Для проверки относительной погрешности измерений эффективной (осмотической) концентрации использовать результаты измерений по 8.3.1.

Рассчитать значения эффективной (осмотической) концентрации по формуле

$$m_{\text{эф}} = \frac{\Delta T_z}{K_{\text{кр}}^o},$$

где ΔT_z - понижение температуры замерзания, К;

$K_{\text{кр}}^o$ - криоскопическая постоянная, равная 1,8601 кг·К/моль для воды.

По результатам измерений для каждого поверочного раствора вычислить относительную погрешность измерений эффективной (осмотической) концентрации по формуле

$$\delta_i = \frac{m_{эфij} - m_{эфAi}}{m_{эфAi}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $m_{эфij}$ - результат i -го измерения эффективной (осмотической) концентрации в j -ом поверочном растворе, ммоль/кг;

$m_{эфAi}$ - справочное значение эффективной (осмотической) концентрации в j -ом поверочном растворе, ммоль/кг.

Полученные значения относительной погрешности измерений эффективной (осмотической) концентрации должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

8.3.4 Проверка диапазона измерений эффективной (осмотической) концентрации

Проверку диапазона измерений эффективной (осмотической) концентрации провести одновременно с проверкой относительной погрешностей измерений эффективной (осмотической) концентрации по 8.3.3 (провести измерения эффективной (осмотической) концентрации в начале, середине и в конце диапазона измерений).

Полученные значения диапазона измерений эффективной (осмотической) концентрации должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

8.3.5 Проверка относительной погрешности измерений молярной массы

Для проверки относительной погрешности измерений молярной массы использовать поверочные растворы, приготовленные в соответствии с приложением А пункт А.3. Растворы должны быть приготовлены таким образом, чтобы результаты измерений понижения температуры замерзания растворов попадали в диапазон показаний от 0 до 2 °С.

Расчет результата измерений молярной массы M , г/моль проводится по формуле

$$M = \frac{a \cdot 1000 \cdot K_{кр}^o}{B \cdot \Delta T_3}, \quad (3)$$

где a - масса навески растворенного вещества (тетрадекана, гептана или эйкозана), г;

B - масса бензола, г;

$K_{кр}^o$ - криоскопическая постоянная, равная 5,12 кг·К/моль для бензола, г;

M - молярная масса растворенного вещества (тетрадекана, гептана или эйкозана), г/моль.

Выполнить не менее трех измерений молярной массы каждого поверочного раствора.

По результатам измерений для каждого поверочного раствора вычислить относительную погрешность измерений молярной массы по формуле

$$\delta_i = \frac{M_{ij} - M_{Aj}}{M_{Aj}} \cdot 100, \quad (4)$$

где M_{ij} - результат i -го измерения молярной массы в j -ом поверочном растворе, г/моль;

M_{Aj} - справочное значение молярной массы в j -ом поверочном растворе, г/моль.

Полученные значения относительной погрешности измерений молярной массы должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

8.3.6 Проверка диапазона измерений молярной массы

Проверку диапазона измерений молярной массы провести одновременно с проверкой относительной погрешностей измерений молярной массы по 8.3.5 (провести измерения молярной массы в начале, середине и в конце диапазона измерений).

Полученные значения диапазона измерений молярной массы должны удовлетворять требованиям Таблицы 2.

Таблица 2 – Метрологические характеристики анализаторов

Наименование характеристик	Значения характеристик
Диапазон измерений понижения температуры замерзания растворов, °С	от 0 до 2
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений понижения температуры замерзания растворов, °С	$\pm 0,040$
Диапазон измерений эффективной (осмотической) концентрации, ммоль/кг	от 10 до 1200
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений эффективной (осмотической) концентрации, %	± 4
Диапазон измерений молярной массы, г/моль	от 50 до 400
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений молярной массы, %	± 4

9 Оформление результатов поверки

9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения Б.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки наносится на переднюю панель анализатора в соответствии с рисунком 1, приведенным в Описании типа.

9.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

Разработчик:

С.н.с. лаб. 241 ФГУП «УНИИМ»



М.П. Крашенинина

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ РАСТВОРОВ И РАСЧЕТ ПОГРЕШНОСТИ

А.1 Для приготовления поверочных растворов используют следующие средства:

- рабочий эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г по ГОСТ 8.021-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений массы» - весы лабораторные I (специального) класса точности;

- натрий хлористый по ГОСТ 4233-77, х.ч., для водных растворов;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- бензол, х.ч. по ГОСТ 5955;
- тетрадекан, ч. по ТУ 6-09-3705-74;
- гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828;
- эйкозан, Sigma-Aldrich

А.2 Процедура приготовления поверочных растворов – водных растворов на основе хлорида натрия

Приготовление поверочных растворов - водных растворов хлорида натрия с известными значениями эффективной (осмотической) концентрации, используя стандартные справочные данные ГСССД 154, проводят в следующем порядке.

Растворы готовят со значениями понижения температуры замерзания (0 - 5) °С в соответствии с таблицей А.1.

Последовательность операций подготовки одного поверочного раствора:

1) Чистую, сухую мерную колбу, вместимостью 100 см³ взвешивают на весах лабораторных I (специального) класса точности, массу колбы записывают до четвертого десятичного знака m_1 ;

2) Обнуляют массу колбы. Затем в колбу помещают навеску хлорида натрия, предварительного прокаленного до постоянной массы при температуре 600 °С, точной массой, указанной в таблице А.1 с *обязательным совпадением третьего знака после запятой*, массу навески записывают до четвертого десятичного знака m_2 ;

3) Обнуляют массу колбы с навеской. Затем в колбу с размещенной в ней навеской добавляют 100 г дистиллированной воды по ГОСТ 6709, с *обязательным совпадением второго знака после запятой*, ориентируясь по показаниям весов, записывают массу дистиллированной воды до четвертого десятичного знака m_3 ;

4) Колбу закрывают пробкой и перемешивают до полного растворения кристаллов соли;

5) Рассчитывают аттестованные значения температуры замерзания и эффективной (осмотической) концентрации полученной АС в соответствии с ГСССД 154 по формулам:

$$\Delta T_z = K_{кр}^o m_{эфк\ амм}, \quad (A.1)$$

$$m_{эфк\ амм} = \varphi_{пр} \nu m, \quad (A.2)$$

где ΔT_z - понижение температуры замерзания, °С,

$m_{эфк\ амм}$ - расчетное значение эффективной (осмотической) концентрации АС, моль/кг;

$\varphi_{пр}$ - практический осмотический коэффициент;

$K_{кр}^o$ - криоскопическая постоянная воды, равная 1,8601 кг·К/моль;

ν - число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы хлорида натрия;

m - моляльность водного раствора хлорида натрия, моль/кг.

Переменные, входящие в уравнение (А.1), (А.2), рассчитывают следующим образом:
Моляльность водного раствора хлорида натрия (ммоль/кг) рассчитывают по формуле

$$m = \frac{10^6 \cdot (m_2 - m_1)}{M(m_3 - m_2)}, \quad (\text{А.3})$$

где m_1 - масса мерной колбы, г;

m_2 - масса мерной колбы и хлорида натрия, г;

m_3 - масса мерной колбы, хлорида натрия и дистиллированной воды, г;

M - молекулярная масса хлорида натрия, равная 58,443 г/моль,

10^6 - коэффициент, учитывающий переход от моль/г к ммоль/кг.

Практический осмотический коэффициент определяют из уравнения

$$\varphi_{np} = \varphi \cdot h, \quad (\text{А.4})$$

где φ - осмотический коэффициент, зависящий от аналитической концентрации:

$$\varphi = 1 + A_\varphi \frac{m^{\frac{1}{2}}}{1 + 1,2m^{\frac{1}{2}}} + m \left[\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-2m^{\frac{1}{2}}} \right] + mC^\varphi, \quad (\text{А.5})$$

где $A_\varphi = -0,3767 \text{ (кг/моль)}^2$;

$\beta^{(0)} = 0,0493 \text{ кг/моль}$;

$\beta^{(1)} = 0,2462 \text{ кг/моль}$;

$C^\varphi = 0,00516 \text{ кг/моль}^2$.

h - поправочный коэффициент, зависящий от начальной температуры раствора T_o :

$$h = \frac{T_o}{T_o + K_{кр}^o \varphi \nu m}, \quad (\text{А.6})$$

где T_o - начальная температура раствора, К;

$K_{кр}^o$ - криоскопическая постоянная воды равная 1,8601 кг·К/моль.

Поверочные растворы (водные раствора на основе хлорида натрия) применяют для проверки криоскопа только в день приготовления.

Таблица А.1 - Расчет значений и погрешностей справочных значений понижений температуры замерзания

№	Аналитическая концентрация NaCl, г NaCl/кг H ₂ O	Масса NaCl, г	Масса дистиллированной воды, г	Эффективная (осмотическая) концентрация $m_{эф}$, ммоль/кг	Абсолютная погрешность расчетного значения *, ммоль/кг	Понижение температуры замерзания, °С	Абсолютная погрешность понижения температуры замерзания, °С
1	0,2995	0,0299	100	10	0,2	0,0186	0,0004
2	16,0000	1,6000	100	500	2,0	0,930	0,0009
3	32,2800	3,2280	100	1000	3,5	1,860	0,002

*Примечание: при расчете погрешности аттестованного значения учитывали: погрешность от процедуры приготовления; погрешность рассчитанных значений эффективной (осмотической) концентрации по формулам (А.1)-(А.5); погрешность от изменения начальной температуры раствора от 20 до 25 °С.

А.3 Приготовление поверочных растворов с известными значениями молярной массы

В предварительно взвешенную коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³, поместить примерно (0,2 – 0,4) г тетрадекана, гептана или эйкозана, записать массу с точностью до 0,1 мг.

Обнулить показания весов и при помощи градуированной мензурки внести примерно (10 – 15) г бензола в колбу, следя за тем, чтобы не налить растворитель на притертое соединение.

Закрывать колбу, взвесить добавленный растворитель с точностью до 0,1 мг и записать. Перемешать до получения однородного раствора.

Расчет значений и погрешностей справочных значений молярных масс проведен в соответствии с Руководством по выражению неопределенности Еврахим СИТАК и справочными данными IUPAC 2009 года.

Таблица А.2 - Расчет значений и погрешностей справочных значений молярных масс тетрадекана, гептана и эйкозана

Элемент	Количество атомов элемента в молекуле	Атомная масса, г/моль	Стандартная неопределенность атомной массы, г/моль
1	2	3	4
Тетрадекан – C ₁₄ H ₃₀			
C	14	12,0107	0,0008
H	30	1,00794	0,00007
198,388±0,0066			
Гептан – C ₇ H ₁₆			
C	7	12,0107	0,0008
H	16	1,00794	0,00007
100,2019±0,0033			
Эйкозан – C ₂₀ H ₄₂			
C	20	12,0107	0,0008
H	42	1,00794	0,00007
282,5475±0,0094			

Стандартная неопределенность справочных значений молярных масс тетрадекана, гептана и эйкозана не превышает 0,010 г/моль.

Расчет справочных значений понижения температуры замерзания приготовленных поверочных растворов

Справочное значение понижения температуры замерзания приготовленных растворов может быть рассчитано по формуле

$$\Delta t = \frac{a \cdot 5,12 \cdot 1000}{M \cdot B}, \quad (\text{A.7})$$

где a - масса навески растворенного вещества (тетрадекана, гептана или эйкозана), г;

B - масса бензола, г;

5,12 - криоскопическая постоянная бензола, кг·К/моль;

M - молярная масса растворенного вещества (тетрадекана, гептана или эйкозана), г/моль.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Криоскопы CRYETTE WR 5009, зав № _____

Документ на поверку: МП 52-241-2018 «ГСИ. Криоскопы CRYETTE WR 5009. Методика поверки», утвержденным ФГУП «УНИИМ».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °C _____

- относительная влажность воздуха, % _____

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица Б.1 – Результаты проверки диапазона и абсолютной погрешности результатов измерений понижения температуры заморзания

Справочное значение понижения температуры заморзания, °C	Результаты измерений понижения температуры заморзания, °C	Абсолютная погрешность результатов измерений понижения температуры заморзания, °C	Нормируемые значения абсолютной погрешности результатов измерений понижения температуры заморзания, °C
0,0186			± 0,040
0,930			
1,860			