

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ"
(ФГБУ "ВНИИМС")**

СОГЛАСОВАНО

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ "ВНИИМС"**



А.Е. Коломин

"25" января 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Анализаторы общего органического углерода ТОС-2000

Методика поверки

МП 205-01-2023

г. Москва
2023 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы общего органического углерода TOC-2000 (далее - анализаторы), серийные номера MS-TOC-221115, MS-TOC-221116, изготовленные фирмой Shanghai Metash Instruments Co. Ltd., КНР, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок при выпуске, после ремонта и в процессе эксплуатации.

Методика обеспечивает прослеживаемость СИ к ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 в соответствии с Государственной поверочной схемой (далее - ГПС) для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной Приказами Росстандарта № 148 от 19.02.2021 г. и № 761 от 17.05.2021 г. и воспроизводимой с помощью Государственных стандартных образцов (ГСО) или рабочих эталонов, соответствующих указанной ГПС, методом статистической обработки выходных сигналов, получаемых из графиков зависимости выходного сигнала от времени для контрольного раствора на основе стандартных образцов состава чистых веществ (Приложение 1) - (СКО площади пика), а также методом расчета предела обнаружения.

Также настоящая методика поверки предусматривает возможность обеспечения прослеживаемости СИ, эксплуатируемых с применением аттестованных в соответствии с ГОСТ 8.563-2009 методик измерений, к другим ГПЭ (или первичным референтным методикам) массовой (молярной) концентрации или массовой (молярной) доли компонентов по соответствующим поверочным схемам методом косвенных измерений.

В результате поверки (при отсутствии НД на методики измерений) должны быть подтверждены следующие метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Предел обнаружения, мгС/дм ³ , не более	0,05
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площади пика), %	3

Примечание – мгС/дм³ – единица массовой концентрации в пересчете на углерод (С)

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции	
		Первичная поверка при выпуске из производства и после ремонта	Периодическая поверка при эксплуатации
Внешний осмотр	7	Да	Да
Опробование:	8		
- проверка общего функционирования	8.2	Да	Да
- подтверждение соответствия программного обеспечения	8.3	Да	Да
Определение метрологических характеристик:	9		
- определение предела обнаружения	9.1	Да	Нет
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	9.2	Да	Да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в	9.3	Нет	Да ²⁾

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции	
		Первичная поверка при выпуске из производства и после ремонта	Периодическая поверка при эксплуатации
НД на методику измерений			
Подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	9.4	Да	Да
Оформление результатов поверки	10	Да	Да
¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке. ²⁾ При наличии НД на методику измерений.			

2.2 Если при проведении какой-либо операции поверки получают отрицательный результат, дальнейшую поверку прекращают.

2.3 Выполнение ограниченной поверки в соответствии с пунктом 18 Приказа Министерства промышленности и торговли РФ от 31.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке», не предусмотрено.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C 20 ± 5
- относительная влажность, % от 30 до 80
- атмосферное давление, кПа от 84 до 106

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению операций поверки допускаются сотрудники юридического лица или индивидуальные предприниматели, аккредитованные в соответствии с Федеральным Законом РФ от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ на проведение поверки средств измерений.

4.2 Специалист, осуществляющий поверку, должен изучить настоящую методику поверки, ознакомиться с эксплуатационной документацией (далее – ЭД) на поверяемое средство измерений.

4.3 Допускается выполнение при поверке технических операций персоналом, обслуживающим средство измерений или сервис-инженером под контролем специалиста, осуществляющего поверку.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют следующие средства, указанные в таблице 3.

Таблица 3 - Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
7 - 9	Диапазоны измерений: - температуры - от +15 °C до +25 °C, абс. погрешность не более ±1 °C; - относительной влажности - от 20 % до 90 %, абс. погрешность не более ±3 %; - атмосферного давления - от 80 до 106 кПа, абс. погрешность не более ±3 кПа	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13) Барометр-анероид БАММ-1 (рег. № 5738-76)
9.1	Контрольный раствор с массовой концентрацией общего органического углерода 20 мгС/дм ³ и неорганического углерода	

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	20 мгС/дм ³ (Приложение 1) Стандартные образцы, средства измерений, мерная посуда, вспомогательные средства, реактивы и материалы для приготовления контрольного раствора и проведения измерений:	
	- стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда)	ГСО 2216-81
	- стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты	ГСО 10450-2014
	- колбы мерные наливные 2-1000-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74	
	- пипетка с одной отметкой 1-2-2 по ГОСТ 29169-91	
	- стаканчик для взвешивания СН-34/12 или СН-45/13 ГОСТ 25336-82	
	- воронка стеклянная В-36-80 ГОСТ 25336-82	
	- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 ¹⁾ , дополнительно очищенная от СО ₂	
¹⁾ Может применяться очищенная вода с проводимостью не выше $5 \cdot 10^{-4}$ См/м.		

5.2 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и поверенные средства измерений, стандартные образцы с действующими паспортами, реактивы и вспомогательные средства, удовлетворяющие метрологическим и техническим требованиям, указанным в таблице, и обеспечивающие определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны иметь действующие свидетельства о поверке, стандартные образцы - действующие паспорта.

5.4 При определении показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, применяют указанные в НД средства (эталон, стандартные образцы, средства измерений, вспомогательные средства, реактивы и материалы).

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

- правила безопасности, при работе с анализаторами и средствами поверки в соответствии с соответствующими разделами РЭ или инструкциями по применению (включая требования к заземлению).
- правила безопасности, действующие на месте поверки (на территории промышленного объекта (при поверке на месте эксплуатации) или в лаборатории).
- правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденным Министерством труда и социальной защиты от 15 декабря 2020 г. № 903н; правила пожарной безопасности, ГОСТ 12.1.004-91; «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.02.2020 г.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность СИ;
- соответствие серийного номера;

- исправность органов управления;
- четкость всех надписей;
- наличие эксплуатационной документации;
- соответствие фактической маркировки СИ маркировке, указанной в технической документации.

7.2 Анализатор считают выдержавшим проверку, если он соответствует всем требованиям, перечисленным в п.7.1.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие работы:

- проверяют срок годности ГСО по паспорту и сроки действия поверки средств измерений;
- подготавливают к работе средства поверки в соответствии с их РЭ и инструкциями по применению;
- приготавливают контрольный раствор по методике в Приложении 1.
- подготавливают анализатор к работе и включают в соответствии с Руководством по эксплуатации. С помощью ПО задают последовательности измерений не менее 5 измерений в режиме ТС и не менее 5 - в режиме ТПС при определении метрологических характеристик (при поверке по п. 9.2.3 метод задают в соответствии с НД на методику измерений) Объем пробы 400 мкл.

8.2 Опробование

При опробовании включают анализатор в соответствии с Руководством по эксплуатации, проверяют отсутствие сообщений об ошибках и отказах при прохождении процедуры диагностики состояния прибора.

8.3 Проверка идентификационных данных ПО.

Проверку идентификационных данных выполняют, проверяя соответствие версии ПО версии, указанной в описании типа (не ниже 1.214.4.104). Для этого открывают вкладку «ТОС» - «Properties» - «Details».

9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

9.1 Определение предела обнаружения.

9.1.1 Определяют амплитуду флуктуационных шумов нулевого сигнала анализатора Δx , мВ:

- Запустить анализатор, вывести его на рабочий режим и дать прогреться не менее 1 часа
- В диалоговом меню System Settings перейти во вкладку Detector observation. Установить в окне Interval(s) время 30 секунд и нажать на кнопку Refresh.
- Регистрировать шум базовой линии в окне он-лайн сигнала Baseline noise chart в течение 10 минут. По полученному графику определить среднее значение амплитуды шума - значение Δx .

9.1.2 Выполняют не менее 5 измерений контрольного раствора КР в режиме ТС. По полученным графикам определяют и записывают высоту пика Н, мВ.

9.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала

9.2.1 Выполняют не менее пяти измерений в режиме ТОС (предусмотрено соответствующее количество измерений сначала в режиме ТС, затем – в режиме ТПС).

9.2.2 Записывают результаты определения площади пика.

9.2.3 При определении показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, измерения выполняют в соответствии с приведенными в НД процедурами.

9.3 Обработка результатов поверки

9.3.1 Предел обнаружения $C_{мин}$, мгС/дм³, рассчитывают по формуле (1)

$$C_{\text{мин}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot C}{\bar{H}}, \quad (1)$$

Δx – амплитуда флуктуационных шумов нулевого сигнала, измеряют по п. 9.1.1, мВ;

C – массовая концентрация общего углерода в контрольном растворе, мгС/дм³;

\bar{H} – среднее значение высоты пика, мВ.

9.3.2 Значения относительного СКО выходного сигнала σ_s (площадь пика) рассчитывают по формуле (2) для пяти последовательно полученных результатов определения площади пика в режиме ТС и в режиме ТИС.

$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где S, S_i – среднее арифметическое и i -тое измеренное значение площади пика, соответственно, мВ·с;

n – число измерений, $n=5$.

9.3.3 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений

При проведении периодической поверки анализатора, эксплуатируемого по НД на методики измерений, аттестованным в установленном порядке и соответствующих требованиям ГОСТ 8.563-2009, проверяют показатели точности в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в НД на методику измерений.

9.4 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

9.4.1 Результаты проверки метрологических характеристик считают положительными, если предел обнаружения (п. 9.3.1) не превышает 0,05 мгС/дм³, значения относительного СКО выходного сигнала (п. 9.3.2) не более 3 % в режиме ТС и не более 3 % в режиме ТИС. Показатели точности при определении метрологических характеристик по НД на методику измерений (п. 9.3.3) должны соответствовать нормированным при утверждении НД на методику измерений.

9.4.2 Результаты поверки считают положительными, если все операции поверки выполнены с положительным результатом. При получении отрицательного результата на каком-либо этапе поверки, поверку прекращают, прибор считают не прошедшим поверку.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

10.1 Результаты поверки анализатора заносят в протокол произвольной формы.

10.2 Результаты поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

10.3 На анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

10.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник отдела
ФГБУ «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Старший научный сотрудник
ФГБУ «ВНИИМС»



Е.Г. Оленина

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

- 1.1 ГСО 2216-81 стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда.
- 1.2 ГСО 10450-2014 Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ);
- 1.3 Весы аналитические по ГОСТ OIML R 76-1-2011, НПВ не более 250 г.
- 1.4 Колбы мерные наливные 2-1000-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74.
- 1.5 Пипетка с одной отметкой 1-2-2 по ГОСТ 29169-91.
- 1.6 Стаканчик для взвешивания СН-34/12 или СН-45/13 ГОСТ 25336-82.
- 1.7 Воронка стеклянная В-36-80 ГОСТ 25336-82.
- 1.8 Дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018, дополнительно очищенная от CO_2

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

2.1 Приготовление исходного раствора 1 с массовой концентрацией общего органического углерода (ТОС) 1000 мгС/дм^3 .

С помощью аналитических весов берут навеску m_1 ($2,1255 \pm 0,0010$) г ГСО бифталата калия в стаканчике для взвешивания. Затем навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , многократно омывая стаканчик дистиллированной водой. Перемешивают раствор в колбе до полного растворения навески, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2.2 Приготовление исходного раствора 2 с массовой концентрацией неорганического углерода (ТИС) 1000 мгС/дм^3 .

С помощью аналитических весов берут навеску m_2 ($8,825 \pm 0,001$) г ГСО карбоната натрия в стаканчике для взвешивания. Затем навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , многократно омывая стаканчик дистиллированной водой. Перемешивают раствор в колбе до полного растворения навески, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2.3 Приготовление контрольного раствора (КР) с массовой концентрацией общего углерода (ТС) 40 мгС/дм^3 (20 мгС/дм^3 ТОС + 20 мгС/дм^3 ТИС).

С помощью мерной пипетки или дозатора отбирают по 2 см^3 (V_1) исходных растворов № 1 и № 2, приготовленных по п.п. 2.1 и 2.2, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

2.4 Действительное значение массовой концентрации углерода в контрольном растворе, приготовленном по 2.3, мгС/дм^3 , вычисляют по формулам:

$$C = C_1 + C_2;$$

$$C_1 = 0,47 \cdot m_1 \cdot V_1 \cdot 10;$$

$$C_2 = 0,113 \cdot m_2 \cdot V_1 \cdot 10;$$

где C , C_1 и C_2 - массовые концентрации ТС, ТОС и ТИС, соответственно, мгС/дм^3 ,
 m_1 и m_2 - действительные значения навесок соответствующего контрольного вещества, г,
 по п.п. 2.1 и 2.2.

V_1 - объем исходных растворов по п.п. 2.1 и 2.2, использованных для приготовления контрольного раствора 1, $V_1 = 2 \text{ см}^3$ (п. 2.3).

0,47 и 0,113 - коэффициенты пересчета молярной массы исходных веществ г/моль, на молярную массу общего органического и неорганического углерода гС/моль.

Погрешность приготовления контрольного раствора $\pm 5 \%$.

2.5 Растворы готовят в день применения, не хранят.