

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Директор УНИИМ – филиал
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Е.П. Соби́на
03 _____ 2022 г.

ГСИ. Анализаторы воды Autodos. Методика поверки
МП 120-241-2021

Екатеринбург
2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 **РАЗРАБОТАНА** Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»)
- 2 **ИСПОЛНИТЕЛЬ** и.о.зав. лаб. 241 Медведевских М.Ю.
- 3 **СОГЛАСОВАНО** директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в марте 2022 г.

Дата введения в действие: март 2022 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы воды Autodos (далее – анализаторы) производства фирмы «Pahlen AB», Швеция и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввода в эксплуатацию и после ремонта, и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость анализаторов:

- ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 148 от 19.02.2018 г. «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» посредством применения ГСО 10138-2012 СО массовой концентрации активного хлора в воде (АХС СО УНИИМ).

- ГЭТ 54-2019 «Государственному первичному эталону показателя pH активности ионов водорода в водных растворах» в соответствии с ГОСТ 8.120-2014 посредством применения стандарт-титров для приготовления рабочих эталонов pH 2 разряда по ГОСТ 8.135-2004.

- ГЭТ 34-2020 «Государственному первичному эталону единицы температуры в диапазоне от 0 до 3200 °С» в соответствии с ГОСТ 8.558-2009 посредством применения термометра лабораторного ТЛ-4.

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки анализаторов, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические характеристики, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение		
	Autodos M1	Autodos M2	Autodos M3
Диапазон измерений pH	от 4,00 до 11,00		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	± 0,03		
Диапазон измерений массовой концентрации свободного, связанного или общего хлора, мг/дм ³	от 0,99 до 9,99		
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации свободного, связанного или общего хлора, %	± 20		
Диапазон измерений температуры, °С	от 10 до 40		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры, °С	± 1,0		

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденные Приказом Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г.

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

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 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 нем документов и сведений»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2753 от 27.12.2018 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

ГОСТ 8.120-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений pH

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

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 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199-78 Реактивы. Натрия уксуснокислый 3-водный

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

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

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

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ТУ 25-2021.003-88 Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия

3 Перечень операций поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при поверке при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование	да	да	9
Проверка ПО	да	да	10
Определение метрологических характеристик средства измерений	да	да	11
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, проводится настройка анализатора в соответствии с руководством по эксплуатации. В дальнейшем

необходимые операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, анализатор бракуется.

3.3 На основании письменного заявления владельца анализатора или лица, представившего анализатор на поверку, допускается проведение поверки для меньшего числа измеряемых величин (поверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от +15 °С до +35 °С.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 Поверитель перед проведением поверки анализаторов должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на анализатор и настоящую методику поверки.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 3.

Таблица 3 – Метрологические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4	Термометр, гигрометр, либо комбинированный прибор, типа Testo 622, рег. номер в ФИФ 53505-13
	Стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов рН 2 разряда; номинальные значения рН при температуре 25 °С: 4,01; 6,86; 10,00	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов рН 1-го и 2-го разрядов СТ-рН, рег. номер в ФИФ 45142-10
	СО массовой концентрации активного хлора в воде; массовая концентрация активного хлора от 200 до 1000 мг/дм ³ , пределы допускаемой относительной погрешности ±2,0 % (P=0,95)	ГСО 10138-2012 СО массовой концентрации активного хлора в воде (АХС СО УНИИМ)
Раздел 10 Определение метрологических характеристик средства измерений	Буферные растворы - рабочие эталоны 2-го разряда по ГОСТ 8.120-2014	Буферные растворы, приготовленные в соответствии с разделом 9
	Растворы СО массовой концентрации активного хлора в воде; массовая концентрация активного хлора от 0,99 до 9,99 мг/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±5,0 % (P=0,95)	Растворы СО, приготовленные в соответствии с приложением А

Продолжение таблицы 3

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 10 Определение метрологических характеристик средства измерений	Термометр лабораторный; диапазон измерений температуры от 0 до 55 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,2$ °С	Термометр типа ТЛ-4, рег. номер в ФИФ 303-91
	Термостат водяной; диапазон регулирования температуры (0-100) °С, допускаемая погрешность установления температуры контролируемой среды $\pm 0,1$ °С	Термостат циркуляционный LT-112
	Лопастной погружной насос обеспечивающий поток от 20 до 60 дм ³ /ч	Насос для воды DC 30A-1230
	Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018; Колбы мерные по ГОСТ 1770; исполнения 2-2000-2, 2-100-2, 2 класс точности Пипетки по ГОСТ 29227; исполнения 1-2-25, 1-2-10, 1-2-5, 1-2-2 Стакан стеклянный по ГОСТ 23932 Иодид калия х.ч. по ГОСТ 4232 Кислота уксусная ледяная ч.д.а. по ГОСТ 199 Тригидрат ацетата натрия ч.д.а. по ГОСТ 199	-

6.2 Эталоны, применяемые для поверки, должны быть поверены (аттестованы), средства измерений – поверены, стандартные образцы и реактивы – иметь действующий паспорт.

6.3 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 3.

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 15.12.2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре необходимо установить:

- соответствие внешнего вида анализатора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- соответствие комплектности, указанной в руководстве по эксплуатации;
- четкость обозначений и маркировки.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью гигрометра в соответствии с таблицей 3.

9.2 Анализатор готовят к работе в соответствии с РЭ.

9.3 Из стандарт-титров должны быть приготовлены буферные растворы - рабочие эталоны рН 2 разряда согласно инструкции по приготовлению рабочих эталонов из стандарт-титров, которая прилагается к паспорту стандарт-титров.

9.4 ГСО 10138-2012 готовят в соответствии с паспортом и приложением А.

9.5 При необходимости перед проведением поверки должна быть проведена калибровка анализатора в соответствии с руководством по эксплуатации.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

Провести проверку идентификационных данных ПО анализатора. Идентификационные данные ПО выводятся на экран при запуске ПО или при обращении к соответствующему подпункту ПО. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Autodos firmware
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 5.3
Цифровой идентификатор ПО	—

11 Определение метрологических характеристик средств измерений

11.1 Проверка относительной погрешности и диапазона измерений массовой концентрации свободного хлора / связанного хлора / общего хлора

Проверку относительной погрешности и диапазона измерений массовой концентрации свободного / связанного хлора / общего хлора проводят с использованием растворов, приготовленных из ГСО 10138-2012 и воды дистиллированной. Растворы готовят в соответствии с инструкцией по применению ГСО и приложением А. Готовят три раствора, соответствующие содержанию свободного хлора / связанного хлора / общего хлора внизу, середине и в верху диапазона измерений.

Каждый раствор готовят пять раз, таким образом, чтобы первые 4 раствора (8000 см³) использовать для промывки системы, пятый раствор использовать для проведения измерений. Перед началом проведения измерений пятый раствор (2000 см³) необходимо зациклить в системе с помощью насоса любого типа, добавить в 40 см³ ацетатного буферного раствора, 40 см³ 25 % раствора иодида калия, приготовленные по приложению Б.

Выполняют не менее 3 ($n \geq 3$) измерений массовой концентрации свободного хлора или связанного каждого приготовленного раствора.

11.2 Проверка абсолютной погрешности и диапазона измерений рН

Проверку абсолютной погрешности и диапазона измерений рН проводят с использованием:

- рабочие эталоны рН 2-го разряда - буферные растворы по ГОСТ 8.120;
- термометр лабораторный ТЛ-4, по ТУ 25-2021.003-88, класс точности 1;
- термостат водяной, диапазон регулирования температуры (0-100) °С, допускаемая погрешность установления температуры контролируемой среды $\pm 0,1$ °С.

Собирают установку по рисунку 1. Проводят измерения рН двух буферных растворов, воспроизводящих значения низа и верха диапазона измерений. Измерения повторить не менее трех раз ($n \geq 3$) на каждом буферном растворе.

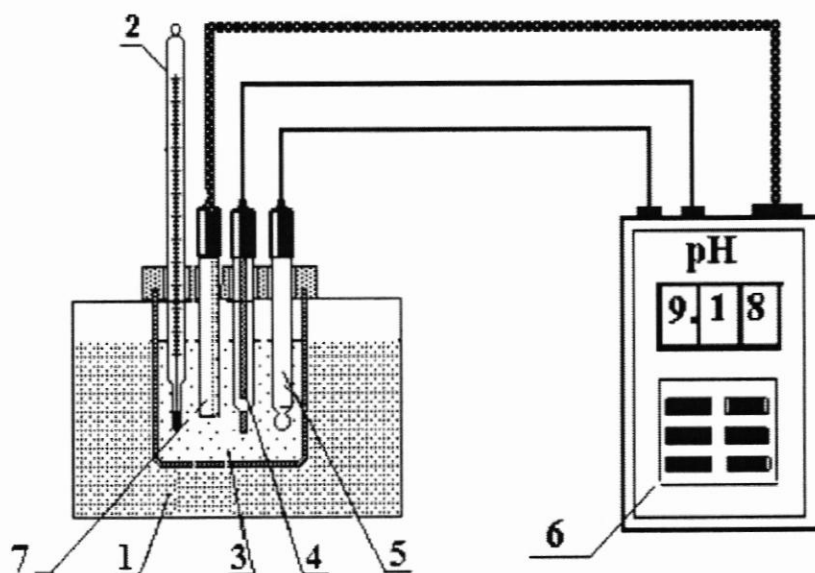


Рисунок 1 – Установка для определения абсолютной погрешности измерений pH

1 – термостат водяной; 2 – термометр ртутный стеклянный лабораторной; 3 – стакан с буферным раствором – рабочим эталоном pH ; 4- электрод сравнения (вспомогательный электрод); 5 – измерительный (стеклянный или ионселективный) электрод; 6- поверяемое средство измерений; 7 – термокомпенсатор с соединительным кабелем.

Примечание:

1. Вместо измерительного стеклянного и вспомогательного электродов могут использоваться комбинированные электроды.

11.3 Проверка абсолютной погрешности и диапазона измерений температуры

Проверку абсолютной погрешности и диапазона измерений температуры проводят с использованием термометра лабораторного ТЛ-4 и воды дистиллированной. Провести измерения температуры контролируемой среды не менее трех раз при температуре примерно 15, 35°C.

11.4 Допускается проведение поверки для меньшего числа измеряемых величин измерений (поверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 По результатам измерений для каждого раствора, приготовленного из ГСО 10138-2012, полученным по 11.1, вычисляют относительную погрешность измерений массовой концентрации свободного или связанного хлора или связанного хлора (δ_{ij})

$$\delta_{ij} = \frac{C_{ij} - C_{Aj}}{C_{Aj}} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_{ij} - результат i -го измерений массовой концентрации свободного хлора на j -ом уровне концентрации (низ, середина или верх диапазона измерений), мг/дм³;

C_{Aj} - массовая концентрация свободного хлора в воде на j -ом уровне концентрации (низ, середина или верх диапазона измерений) в приготовленной растворе, мг/дм³.

Полученные значения относительной погрешности измерений массовой концентрации свободного хлора или связанного хлора должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.2 По результатам измерений pH , полученным по 11.2, абсолютную погрешность измерений вычисляют по формуле

$$\Delta_{pH_{ij}} = pH_{(изм)ij} - pH_{этj}, \quad (2)$$

где $pH_{(изм)}$ - i -ое измеренное значение pH в j точке;

$pH_{этj}$ - j -ое значение pH , воспроизведенное буферным раствором – рабочим эталоном pH при 25 °С.

Полученные значения абсолютной погрешности измерений pH должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.3 По результатам измерений температуры, полученным по 11.3, вычисляют абсолютную погрешность измерений температуры по формуле

$$\Delta_{t_{ij}} = t_{изmj} - t_{этj}, \quad (3)$$

где $t_{изmj}$ - температура воды, измеренная анализатором, °С;

$t_{этj}$ - температура воды, измеренная эталонным термометром, °С.

Полученные значения абсолютной погрешности измерений температуры должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом произвольной формы.

13.2 При положительных результатах анализаторов признают пригодным к применению и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпромторга России от 30.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

13.3 Нанесение знака поверки на анализаторы не предусмотрено. Пломбирование анализаторов не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки анализаторов признают непригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпромторга России от 30.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

13.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 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 нем документов и сведений».

и.о.зав. лабораторией 241 УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



М.Ю. Медведевских

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления растворов на основе разбавления СО

А.1 Для приготовления растворов с известными значениями массовой концентрации свободного хлора / связанного хлора / общего хлора используют:

- стандартный образец, приведенный в таблице 2 настоящей программы испытаний: ГСО 10138-2012;

- вода дистиллированная ГОСТ Р 58144;
- колбы мерные исполнения 2-2000-2 по ГОСТ 1770;
- пипетки исполнения 1-2-25, 1-2-10, 1-2-5, 1-2-2 по ГОСТ 29169.

А.2 Условия приготовления растворов

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 35;
- относительная влажность воздуха, %, не более 95

А.3 Стандартные образцы готовят в соответствии с инструкцией по применению, приведенной в паспорте.

А.4 Последовательность приготовления растворов с известными значениями массовой концентрации свободного хлора.

А.4.1 В чистую, сухую мерную колбу вместимостью 2000 см³ помещают аликвотную часть исходного СО объемом (см³), вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_1 \cdot V_z}{2 \cdot A_1}, \quad (\text{А.1})$$

где A_1 - аттестованное значение массовой концентрации свободного хлора в исходном СО (приведено в паспорте), мг/дм³;

A_1 - значение массовой концентрации свободного хлора, которое необходимо приготовить, мг/дм³;

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

2 – коэффициент, учитывающий тот факт, что аттестованное значение ГСО 10138-2012 приведено на атомарный хлор.

А.4.2 Затем колбу заполняют до метки водой дистиллированной, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

А.4.3 Растворы на основе СО используют только в день приготовления.

А.5 Пример приготовления растворов из ГСО 10138-2012 (аттестованное значение 216,2 мг/дм³, отн. погрешность аттестованного значения ±1,5 %).

Таблица А.1 – Пример приготовления растворов из ГСО 10138-2012

№	Объем аликвоты ГСО 10138-2012, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³	Абсолютная погрешность приготовления растворов, мг/дм ³	Относительная погрешность приготовления растворов, %
1	45	2000	9,7	0,192	2,0
2	25	2000	5,4	0,092	1,7
3	5	2000	1,1	0,019	1,8

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Процедура приготовления вспомогательных реагентов для проведения поверки

Б.1 Приготовление буферного раствора pH 4,5

Аликвоту объемом 102 см³ 1 М уксусной кислоты (60 г ледяной уксусной кислоты по ГОСТ 61 в 1000 см³ воды дистиллированной) и 98 см³ 1 М раствора ацетата натрия (136,1 г ацетата натрия CH₃COONa·3H₂O в 1000 см³ воды дистиллированной) наливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки водой дистиллированной (предварительно прокипяченной и охлажденной до 20 °С, свободную от диоксида углерода).

Б.2 Приготовление ~25 % раствора иодида калия

Навеску иодида калия массой 25,00 г растворяют в 75 см³ воды дистиллированной.