

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Н.И. Ханов

2013 г.

Анализаторы воды автоматические АМІ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 242-1495-2013

СОГЛАСОВАНО

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева"

Л.А. Конопелько
" " 20 г.

Разработал
Руководитель лаборатории
В.И. Суворов

Санкт-Петербург

2013

Настоящая методика распространяется на анализаторы воды автоматические AMI моделей AMI pH-Redox, AMI INSPECTOR pH, AMI Oxytrac, AMI Oxytrac QED, AMI INSPECTOR Oxygen, AMI Hydrazine, AMI Sodium P, AMI Sodium A, AMI Soditrac, AMI Phosphate-II, AMI LineTOC, AMI Silica (далее – анализаторы), предназначенные для измерения pH, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), массовых концентраций ионов натрия, фосфат-ионов, растворенного кислорода, растворенного гидразина, растворенной кремниевой кислоты, растворенного общего органического углерода с одновременным измерением температуры и температурной компенсацией результатов измерений, изготавливаемые фирмой «SWAN Analytische Instrumente AG», Швейцария, и устанавливает методы и средства их поверки.

Анализаторы подлежат первичной и периодической поверке.
Интервал между поверками – 1 год.

1. Операции поверки

1.1. Объем и последовательность операций поверки указаны в табл.1.

Таблица 1

Наименование операции	Наименование документа, в котором изложена методика поверки	Обязательность проведения операции	
		При первичной поверке	При периодической поверке
1. Внешний осмотр	Согласно п. 5.1 настоящей Методики	Да	Да
2. Опробование	Согласно п. 5.2 настоящей Методики	Да	Да
3. Подтверждение соответствия программного обеспечения	Согласно п. 5.3 настоящей Методики	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик:			
4.1. Определение метрологических характеристик канала измерения pH	Согласно Р 50.2.036-2004 п. 9.3	Да	Да
4.2. Определение метрологических характеристик канала измерения ОВП	Согласно п. 5.4.1 настоящей Методики	Да	Да
4.3. Определение метрологических характеристик канала измерения массовых концентраций растворенной кремниевой кислоты, растворенного гидразина, ионов натрия в воде и фосфат-ионов в воде	Согласно п. 5.4.2 настоящей Методики	Да	Да
Определение метрологических характеристик канала измерения массовой концентрации растворенного кислорода	Согласно Р 50.2.045-2005 пп. 9.3-9.4	Да	Да
Определение метрологических характеристик канала измерения массовой концентрации растворенного общего органического углерода	Согласно п. 5.4.3 настоящей Методики	Да	Да

2. Средства поверки

При проведении поверки применяются следующие средства измерений и оборудование:

Таблица 2

Наименование	Характеристики оборудования
Буферные растворы – рабочие эталоны pH 2-го разряда по ГОСТ 8.120-99	Готовят из стандарт-титров по ТУ 2642-001-42218836-96
Калий фосфорнокислый однозамещенный, хч	ГОСТ 4198-75
Натрий фосфорнокислый двузамещенный, хч	ГОСТ 4172-76
СО состава ионов натрия	ГСО 7439-98
СО состава фосфат-ионов	ГСО 7018-93/7020-93
Гидразин сернокислый ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$), чда	ГОСТ 5841-74
Кислородно-азотные поверочные смеси (ПГС-ГСО) (Таблица 3)	ТУ 6-16-2956-01
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Натрий сернистокислый, ч.д.а.	ГОСТ 195-77
Сахароза, чда	ГОСТ 5833-75
Калий йодистый, ч.д.а.	ГОСТ 4232-74
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163-76
Натрий серноватистокислый (стандарт-титр)	ТУ 609-2540-87
Салициловая кислота	ТУ 25.11.1136-75
Сахароза, ч.д.а.	ГОСТ 5833-75
Весы аналитические	Наибольший предел взвешивания не менее 200 г, погрешность не более 0,1 мг
Воронка ВФ-1-40-ПОР10-ТСХ	ГОСТ 25336-82.
Мешалка ММ-5	ТУ25-11-834-80
Пипетки мерные 2-го класса точности	ГОСТ 29228-91
Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой	ГОСТ 1770-74
Система очистки воды Millipore Simplicity, Millipore	Массовая концентрация общего органического углерода на выходе системы не более 5 мкг/л
Термостат жидкостной ТЖ мод. ТС-01, ТБ-01. ГрСИ №20444-00	Диапазон регулирования температуры не менее 10–95 °С; погрешность $\pm 0,03$ °С
Термометр ртутный стеклянный лабораторный типа ТЛ-4	Диапазон измерения (0...100) °С, цена деления 0,1 °С

Таблица 3

№	Номер ГСО	Компонентный состав	Номинальное значение объемной доли O_2 в баллоне, C_n , %	Погрешность аттестованного значения, %, δ_b , не более	Концентрация растворенного кислорода в контрольном растворе, C , мг/л	Пределы допускаемой погрешности аттестованных растворов, %
1	3712-87	$O_2 + N_2$	0,1	0,06	0,04	0,40
2	3728-87		10	0,5	4	0,64
3	3733-87		37,1	0,4	15	0,57

Примечание: Оборудование, перечисленное в перечне, может быть заменено аналогичным, обеспечивающим требуемую погрешность и пределы измерения.

3. Требования безопасности

3.1. При проведении испытаний соблюдают требования техники безопасности:

При работе с химическими реактивами – по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75;

При работе с электроустановками – по ГОСТ Р 12.1.019-2009 и ГОСТ 12.2.007.0-75.

3.2. К работе с приборами, используемыми при поверке, допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе с электро- и радиоизмерительными приборами.

3.3. Перед включением должен быть проведен внешний осмотр приборов с целью определения исправности и электрической безопасности включения их в сеть.

3.4. Перед включением в сеть приборов, используемых при поверке, они должны быть заземлены в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации.

3.5. Помещение, в котором проводятся испытания, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4. Условия поверки и подготовка к ней

4.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °С: от +15 до +25;

- относительная влажность воздуха, %: от 30 до 80;

- атмосферное давление, кПа: от 84,0 до 106,7.

Вибрация, тряска, удары, влияющие на работу прибора, не допускаются.

4.2. Поверяемый измеритель и средства поверки, указанные в соответствующих разделах настоящей методики, должны быть подготовлены к работе в соответствии с руководствами по эксплуатации на них.

Распакованный измеритель необходимо выдержать перед включением в течение двух часов при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности (30...80) %.

4.3. На средства поверки должны быть свидетельства о предыдущей поверке.

5. Проведение поверки

5.1. Внешний осмотр.

При проведении внешнего осмотра установки проверяется:

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие анализатора следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на точность показаний;
- отсутствие отсоединившихся или слабо закреплённых элементов схемы (определяется на слух при наклонах изделия).
- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности анализатора технической документации;
- исправность органов управления и настройки;
- четкость надписей на лицевой панели.

Анализатор считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

5.2. Опробование.

При опробовании проверяется функционирование составных частей анализатора согласно технической документации фирмы-изготовителя, а также возможность плавного регулирования показаний с помощью органов управления и настройки.

5.3. Подтверждение соответствия ПО

При проведении поверки измерителей выполняют операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Операция «Подтверждение соответствия программного обеспечения» состоит в определении номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Просмотр номера версии программного обеспечения анализаторов доступен в подменю «Main Menu 2/Identification 2.1/Version».

Измеритель считается прошедшим поверку, если номер версии СИ совпадает с номером версии или выше номера версии, указанного в описании типа.

5.4. Определение метрологических характеристик.

5.4.1. Определение метрологических характеристик канала измерения ОВП.

5.4.1.1. Готовят растворы 1 и 2 (раствор №5 и раствор №11 по ГОСТ 8.450-81 соответственно).

5.4.1.2. Термостатируют растворы при температуре 25 °С.

5.4.1.3. Определение абсолютной погрешности анализатора при измерении ОВП:

- измеряют значение ОВП раствора 1:

Абсолютная погрешность рассчитывается по формуле:

$$\Delta_1 = X_1 - X_0 \quad (1)$$

где: Δ_1 – абсолютная погрешность, мВ;

X_1 - показание анализатора, мВ;

X_0 – действительное значение ОВП, равное 96 мВ для раствора 1 при 25 °С (ГОСТ 8.450-81).

- измеряют значение ОВП раствора 2:

Абсолютная погрешность рассчитывается по формуле:

$$\Delta_2 = X_2 - X_0 \quad (2)$$

где: Δ_2 – абсолютная погрешность, мВ;

X_2 - показание анализатора, мВ;

X_0 – действительное значение ОВП, равное 403 мВ для раствора 2 при 25 °С (ГОСТ 8.450-81).

5.4.1.3. Прибор считают прошедшим поверку, если для каждой контролируемой точки диапазона измерений абсолютная погрешность не превышает ± 15 мВ.

5.4.2. Определение метрологических характеристик канала измерения массовых концентраций растворенной кремнекислоты, растворенного гидразина, ионов натрия в воде и фосфат-ионов в воде.

5.4.2.1. Готовят контрольные растворы ионов натрия, фосфат-ионов и кремнекислоты соответствии с паспортом ГСО. Готовят контрольные растворы гидразина в соответствии с методикой, приведенной в Приложении Б к настоящей Программе.

5.4.2.2. Осуществляют проверку нуля прибора, используя в качестве контрольного раствора дистиллированную воду.

5.4.2.3. Измеряют массовые концентрации искомых веществ в контрольных растворах, выбирая режим измерений согласно ЭД.

5.4.2.4 Относительную погрешность анализатора для каждой контролируемой точки диапазона измерений вычисляют по формуле:

$$\delta_0 = \frac{C_{\text{изм}}}{C_{\text{д}}} \cdot 100,$$

где $C_{\text{изм}}$ – показание анализатора, мкг/дм³;

$C_{\text{д}}$ – действительное значение массовой концентрации вещества в контрольном растворе, мкг/дм³;

δ_0 – относительная погрешность анализатора, %.

5.4.2.5. Прибор считают прошедшим поверку, если для каждой контролируемой точки диапазона измерений относительная погрешность не превышает значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

Наименование характеристики	Значение характеристики
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации ионов натрия, %	±10
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации фосфат-ионов, %	±3
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации растворенного гидразина в диапазоне от 100 мкг/л до 200 мкг/л, % в диапазоне от 200 мкг/л до 600 мкг/л, %	±15 ±5
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации растворенной кремнекислоты, %	±5

5.4.3. Определение метрологических характеристик канала измерения массовой концентрации растворенного общего органического углерода

5.4.3.1. Приготовить чистую воду, используя систему очистки воды в соответствии с руководством по эксплуатации. Параметры воды на выходе системы: массовая концентрация общего органического углерода не более 5 мкг/дм³).

5.4.3.2. Приготовить поверочные растворы (таблица 5) согласно приложению В к настоящей программе.

Таблица 5

№ раствора	Заданное значение массовой концентрации общего органического углерода в растворе, мкг/л	Относительная погрешность заданного значения, %
1	1000	±1,5
2	500	±1,5
3	300	±1,5

5.4.3.3. Проверка диапазона измерений и определение относительной погрешности

Измерить концентрацию общего органического углерода в контрольном растворе №1. Измерение повторить 3 раза.

Повторить измерения для контрольных растворов №2 - №3.

Для каждого измеренного значения рассчитать приведенную погрешность δ , % по формуле:

$$\delta = \frac{x_1 - x_0}{x_{\text{в}} - x_{\text{н}}} \cdot 100 ,$$

где x_1 - значение массовой концентрации общего органического углерода, измеренное испытываемым прибором, мкг/дм³;

x_2 - заданное (расчетное) значение массовой концентрации общего органического углерода, мкг/дм³;

$x_{\text{в}}$ и $x_{\text{н}}$ - верхний и нижний пределы диапазона измерений соответственно.

5.4.3.4. Прибор считают прошедшим поверку, если для каждой контролируемой точки диапазона измерений приведенная погрешность не превышает ± 3 %.

6. Оформление результатов поверки

6.1. Результаты периодической поверки или поверки после ремонта оформляют документом, составленным метрологической службой предприятия.

6.2. Результаты поверки считаются положительными, если измеритель удовлетворяет всем требованиям настоящей методики.

6.3. Результаты считаются отрицательными, если при проведении поверки установлено несоответствие поверяемого измерителя хотя бы одному из требований настоящей методики по каждому из измерительных каналов отдельно. Отрицательные результаты поверки оформляются путем выдачи извещений о непригодности с указанием причин непригодности. При этом запрещается выпуск измерителя в обращение и его применение.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Анализаторы воды автоматические АМІ

Зав. № _____
Модификация _____
Дата выпуска _____
Дата поверки _____

Условия поверки: температура окружающего воздуха _____ °С;
атмосферное давление _____ кПа;
относительная влажность _____ %.

Сведения о средствах поверки _____

Ссылки на документы по поверке _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____

2. Результаты опробования _____

3. Подтверждение соответствия ПО _____

4. Результаты определения погрешностей измерительных каналов измерителя:

- канал измерения pH:

- канал измерения массовых концентраций ионов натрия, фосфат-ионов, растворенного гидразина и растворенной кремнекислоты:

- канал измерения массовой концентрации растворенного кислорода:

- канал измерения массовой концентрации растворенного общего органического углерода:

Заключение _____

Поверитель _____

Дата _____

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Методика приготовления контрольных растворов
гидразина сернокислого****А.1 Назначение и область применения методики**

Методика устанавливает приготовление аттестованных растворов гидразина сернокислого с массовыми концентрациями 100 мкг/дм³, 300 мкг/дм³ и 500 мкг/дм³.

А.2 Метрологические характеристики

Массовые концентрации гидразина сернокислого составляют 100 мкг/дм³, 300 мкг/дм³ и 500 мкг/дм³.

Пределы допускаемой погрешности аттестованных растворов, %: $\pm 1,5$

А.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы**Б.3.1 Средства измерений:**

- весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ 24104-2001;
- колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770-74;
- пипетки 1-2-2-5 по ГОСТ 29227-91;
- цилиндры 1-10-2 и 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

Б.3.2 Вспомогательное оборудование:

- стакан Н-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82;
- водяная баня.

Б.3.3 Реактивы:

- гидразин сернокислый ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), чда, ГОСТ 5841-74, содержание основного вещества не менее 99,5 %
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

А.4 Процедура приготовления

А.4.1. Приготовление основного раствора с массовой концентрацией ионов $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}]^{2+}$ 1000 мкг/дм³.

Навеску 4,0602 г гидразина сернокислого $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (чда, 99,5% по ГОСТ 5841-74), предварительно перекристаллизованного из воды и высушенного при 150 °С, количественно переносят в мерную колбу на 1000 см³, растворяют в дистиллированной воде. Доводят объем дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора 1 месяц.

А.4.2. Приготовление контрольных растворов.

Из основного раствора с массовой концентрацией $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}]^{2+}$ 1000 мкг/дм³ готовят растворы с массовой концентрацией 100, 300 и 500 мкг/дм³. Для этого отбирают мерной пипеткой (цилиндром) 10, 30, 50 см³ основного раствора, переносят количественно в мерные колбы на 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

А.5 Требования безопасности

Б.5.1 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, необходимые для приготовления АС, отнесены к третьему классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Б.5.2 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны установлены ГОСТ 12.1.005-88.

А.6 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор готовит инженер или лаборант со средним специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

А.7 Требования к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор помещают в колбу с пришлифованной пробкой. На колбу наклеивают этикетку (наносят маркировку) с указанием массовой концентрации ионов цинка, даты и времени приготовления.

А.8 Условия хранения

АС хранят при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ не более 8 ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**1. Оборудование и реактивы:**

- Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74
- Пипетки мерные 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91
- Весы лабораторные не ниже 2 кл. точности с пределом взвешивания 20 или 200 г по ГОСТ 24104-2001
- Воронка ВФ-1-40-ПОР10-ТСХ ГОСТ 25336-82
- Мешалка ММ-5 ТУ25-11-834-80
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ч.д.а., ГОСТ 5833-75
- Система очистки воды Milli-Q Advantage A10 (массовая концентрация общего органического углерода на выходе не более 5 мкг/дм³)

2. Приготовление основного раствора с массовой концентрацией общего органического углерода $C = 1000$ мкг/л.

Возьмите навеску сахарозы ч.д.а. 2,3749 г (в течение 3 ч. при 105 °С высушенное средство). Перенесите навеску в мерную колбу объемом 1000 мл, добавьте прибл. 700 мл чистой воды (массовая концентрация общего органического углерода на выходе не более 5 мкг/дм³). Колбу устанавливают на магнитной мешалке и перемешивают содержимое до полного растворения навески. После полного растворения навески наполнить колбу чистой водой до отметки.

Приготовленный раствор следует плотно закрыть и хранить в темном прохладном месте, срок годности - 1 месяц.

3. Приготовление контрольных растворов.

3.1 Производят расчет объема основного раствора и объема дистиллированной воды, необходимых для получения раствора с требуемой концентрацией общего органического углерода (см. таблицу 3 настоящей программы испытаний).

3.2 При помощи градуированной пипетки переносят необходимый объем основного раствора в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ (или 1000 см³), доливают до метки водой и перемешивают.

3.3 Действительное значение массовой концентрации контрольного вещества (общего органического углерода) в растворе (C_1 , мкг/дм³) вычисляют по формуле:

$$C_1 = C_o \cdot \frac{V_o}{V_k}$$

где C_o - действительное значение массовой доли общего органического углерода в основном растворе, мкг/см³

V_o - объем основного раствора, использованный для приготовления данного раствора

V_k - общий объем приготовленного раствора (100 см³ или 1000 см³)