

СОГЛАСОВАНО

Директор

ФБУ «Томский ЦСМ»



Н.В. Мурсалимова

2024 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

**АНАЛИЗАТОРЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ
ТА-ЭКОЛАБ**

Методика поверки

414314.003 МП

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Настоящая методика поверки (МП) распространяется на анализаторы вольтамперометрические ТА-Эколаб (далее по тексту – анализаторы) и устанавливает порядок, методы и средства проведения их первичной и периодической поверок.

1.2 При поверке анализаторов должна быть обеспечена прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019, согласно государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.02.2021 № 148.

1.3 Методику поверки реализуют посредством методов прямых измерений.

1.4 Возможность проведения поверки для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений для анализаторов не предусматривается.

1.5 В результате поверки должны быть подтверждены следующие метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой концентрации ионов цинка, свинца, меди, кадмия, мг/дм ³	от 0,0001 до 1,0 включ.
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации ионов, %	± 20

1.6 В тексте приняты следующие сокращения:

Анализаторы	–	анализаторы вольтамперометрические ТА-Эколаб;
ГСО	–	государственный стандартный образец;
КР	–	контрольные растворы;
ПО	–	программное обеспечение;
АЭ	–	амальгамный электрод;
ХСЭ	–	хлорсеребряный электрод.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении поверки анализаторов должны выполняться операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции при поверке	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр	7	да	да
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8	да	да
3 Проверка программного обеспечения	9	да	да
4 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10	да	да

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

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	от плюс 15 до плюс 25;
– относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80;
– атмосферное давление, кПа	от 84,0 до 106,7;
– напряжение питающей сети, В	от 198 до 242;
– частота питающей сети, Гц	от 49 до 51.

3.2 Перед проведением поверки анализатор должен быть выдержан в нормальных условиях не менее двух часов.

3.3 Потребитель, предъявляющий анализатор в поверку, должен представить (по требованию организации, проводящей поверку) руководство по эксплуатации на предъявляемый в поверку анализатор, руководство пользователя на программу VALab Professional, а также настоящую методику поверки.

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

К поверке анализаторов допускаются лица, освоившие работу с анализатором и ПО, используемыми ГСО и вспомогательным оборудованием, изучившие настоящую методику поверки.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют ГСО и вспомогательные средства поверки, перечень которых приведен в таблице 3.

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

Таблица 3

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Контроль условий проведения поверки	Средства измерений температуры окружающего воздуха в диапазоне от минус 20 °С до плюс 60 °С с пределами абсолютной погрешности не более $\pm 0,3$ °С; Средства измерений относительной влажности окружающего воздуха в диапазоне от 0 % до 98 %, с пределами относительной погрешности не более ± 2 %; Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 70 до 110 кПа, с пределами абсолютной погрешности не более $\pm 0,25$ кПа	Термогигрометр ИВА-6А-Д, рег. № 46434-11
	Средства измерений параметров электрической энергии в диапазоне измерений: – напряжения от 100 мВ до 250 В, $\gamma = \pm 0,2$ %; – частоты от 45 до 65 Гц, $\Delta = \pm 0,01$ Гц	Прибор щитовой цифровой электроизмерительный ЩП120П рег. № 51021-12

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Определение метрологических характеристик	Рабочие эталоны 2-го разряда в диапазоне значений массовой концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм ³ , в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.02.2021 № 148	Стандартный образец состава водного раствора ионов кадмия ГСО 7874-2000
Вспомогательные средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы		
Средства измерений объема жидкостей в диапазоне от 0,005 до 0,050 см ³ с дискретностью установки доз 0,0001 см ³ ; пределы относительной погрешности не более 5 %		Дозатор пипеточный одноканальный «Лайт» ДПОП -1-5-50 рег. № 37432-13
Пипетки 2-1-2-2 по ГОСТ 29227-91		
Пробирки П-2-10-0,1 ХС по ГОСТ 1771-74		
Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018, повторно перегнанная		
Кислота муравьиная х.ч. по ГОСТ 5848-73		
Калий хлористый ос.ч. ТУ 6-09-3678-74		
Примечание - В таблице приняты следующие обозначения: Δ – пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений; δ - пределы допускаемой основной относительной погрешности измерений;		

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют требования безопасности, изложенные в руководстве по эксплуатации на анализаторы.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

- 7.1 При внешнем осмотре устанавливается соответствие следующих требований:
- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин, трещин и др.) и загрязнений (коррозии и др.), влияющих на работоспособность анализатора;
 - исправность органов управления;
 - четкость всех надписей и обозначений на корпусе анализатора;
 - соответствие маркировки анализатора;
 - соответствие комплектности;
 - наличие и сохранность пломб.

Результаты внешнего осмотра считаются положительными, если анализатор соответствует перечисленным требованиям.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка к поверке

8.1.1 Перед проведением поверки подготавливают вспомогательное оборудование, материалы и реактивы в соответствии с инструкцией, приведенной в Приложении А настоящей МП.

8.1.2 Готовят контрольные растворы ионов кадмия в соответствии с Приложением Б настоящей МП.

8.1.3 Анализатор подготавливают к поверке в соответствии с эксплуатационной документацией.

8.2 Опробование

8.2.1 Включают анализатор. Запускают программное обеспечение VALab Professional. В пункте «Настройка» устанавливают связь с прибором. Выбирают методику анализа «Поверка Cd». Устанавливают амальгамные и хлорсеребряные электроды в анализатор, стаканчики с фоновым электролитом (0,4 см³ концентрированной муравьиной кислоты, 9,6 см³ бидистиллированной воды). Запускают измерение фона. После завершения цикла измерений в окнах вывода регистрируются вольтамперограммы фона.

8.2.2 Анализатор считается работоспособным, если во время работы исполнительные устройства (УФ-лампа, вибрация) включаются/выключаются в соответствии с методикой, в окнах вывода не появилось предупреждающих сообщений, вольтамперограммы зарегистрированы.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

9.1 Метрологически значимым файлом является файл ValabMet.dll, расположенный в папке, в которую было установлено ПО.

9.2 Запускают ПО VALab Professional. Наименование ПО и номер версии указаны в окне, открываемом при входе в раздел главного меню «Помощь → О программе» (рисунок 1).

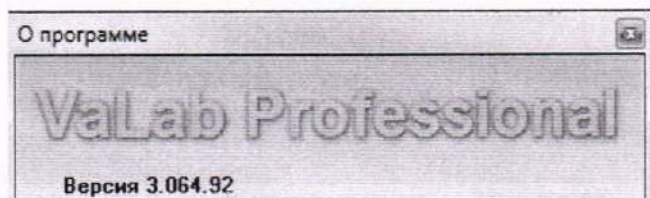


Рисунок 1

9.3 Запускают файл MD5_FileChecker.exe, расположенный в папке ПО. В открывшемся окне нажимают кнопку «Обзор» и выбирают файл ValabMet.dll.

В появившемся окне (рисунок 2) нажимают кнопку «Рассчитать». В нижнюю строку окна вводят MD5 сумму (таблица 4) и нажимают кнопку «Проверить».

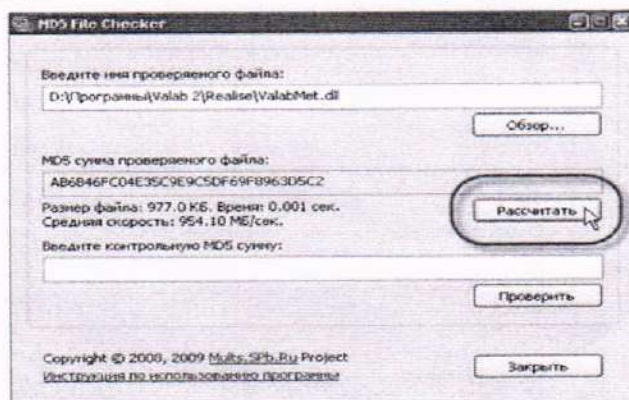


Рисунок 2

Программа сравнит контрольные суммы и выдаст сообщение об их соответствии или несоответствии.

Результаты проверки идентификационных данных ПО должны соответствовать приведенным в таблице 4.

Таблица 4

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	VALab Professional
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 3.000.00
Цифровой идентификатор ПО	для файла ValabMet.dll AB6B46FC04E35C9E9C5DF69F8963D5C2

10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Проверку диапазона и определение относительной погрешности измерений массовой концентрации ионов кадмия проводят путем многократных измерений массовой концентрации ионов кадмия в контрольных растворах КР-1, КР-2, КР-3 с массовыми концентрациями ионов кадмия $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$), $0,001 \text{ мг/дм}^3$ (1 мкг/дм^3), $0,01 \text{ мг/дм}^3$ (10 мкг/дм^3) соответственно.

10.2 Контрольные растворы КР-1, КР-2, КР-3 ионов кадмия готовят путем внесения добавок контрольных растворов ($0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$, $10,0 \text{ мг/дм}^3$) ионов кадмия в электрохимические ячейки в ходе проведения анализа. Отбираемые объемы и концентрации раствора приведены в таблице 5.

Таблица 5

Исходный КР		Приготовленный КР	
Массовая концентрация ионов кадмия, мг/дм^3	Отбираемый объем раствора, см^3	Массовая концентрация ионов кадмия в приготовленном КР, мг/дм^3 (мкг/дм^3)	Код КР
0,1	0,01	0,0001 (0,1)	КР-1
1,0	0,01	0,001 (1)	КР-2
10,0	0,01	0,01 (10)	КР-3

10.3 Выполнение измерений

Измерения проводят в следующей последовательности:

- анализ КР-1;
- анализ КР-2;
- анализ КР-3.

Анализ каждого раствора включает цикл измерений, включающий регистрацию вольтамперограмм фона, пробы (контрольного раствора), пробы с добавкой контрольных растворов ($0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$, $10,0 \text{ мг/дм}^3$).

10.3.1 Запускают программу VALab Professional. В пункте «Настройка» устанавливают связь с прибором. Выбирают методику анализа «Проверка Cd» (время накопления 60 с). Устанавливают амальгамные и хлорсеребряные электроды в анализатор, стаканчики с фоновым электролитом ($0,4 \text{ см}^3$ концентрированной муравьиной кислоты, $9,6 \text{ см}^3$ бидистиллированной воды).

10.3.2 Проводят измерение фонового раствора с целью проверок ячеек на чистоту и учета содержания возможных примесей определяемых ионов (команда меню «Регистрация → Фон»).

Обрабатывают полученные вольтамперограммы: усредняют воспроизводимые, при необходимости корректируют результат автоматической разметки усредненной вольтамперограммы.

10.3.3 Проводят анализ раствора КР-1.

Для этого в каждую ячейку с проверенным по пункту 10.3.2 фоновым раствором вносят контрольный раствор объемом ($0,01 \text{ см}^3$) и концентрацией ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) в соответствии с таблицей 5. Запускают измерение пробы (команда меню «Регистрация → Проба»). В таблице «Параметры пробы» выбирают размерность – мг/л,

- объем аликвоты (мл) – 1,0
- объем минерализата (мл) – 1,0
- объем пробы (мл) – 10,0.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Переходят к измерению пробы с добавкой (команда меню «Регистрация → Добавка»).

Вносят в каждую ячейку добавку контрольных растворов ($0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$, $10,0 \text{ мг/дм}^3$) того же объема и концентрации, как при измерении пробы: объем $0,01 \text{ мл}$; концентрация – $0,1 \text{ мг/дм}^3$, заполняют таблицу «Параметры добавки». Запускают измерение пробы с добавкой. Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Переходят к команде «Расчёт». При наличии на вольтамперограммах фона пиков определяемых элементов включают «Учет фона». Записывают полученные значения концентрации X_i в каждой из трех ячеек (проб).

Выливают содержимое стаканчиков, проводят отмывку стаканчиков и электродов в бидистиллированной воде.

10.3.4 Аналогично пунктам 10.3.2 и 10.3.3 проводят анализ растворов КР-2, КР-3, изменив время накопления на 30 и 10 с соответственно.

10.4 Обработка результатов измерений

Рассчитывают относительную погрешность определения массовой концентрации ионов (δ , %) по формуле:

$$\delta = \frac{X_i - C}{C} \cdot 100, \%$$

где X_i – результат измерений массовой концентрации ионов, мг/дм^3 .

C – массовая концентрация ионов в контрольном растворе КР, мг/дм^3 .

За значение относительной погрешности определения массовой концентрации определяемых ионов принимают максимальное из трех рассчитанных значений.

10.5 Подтверждение соответствия средства измерения метрологическим требованиям

Результаты поверки считаются положительными, если фактическая погрешность измерений в соответствии с 10.1 – 10.4 не превышает пределов допускаемой погрешности, указанной в таблице 1, установленной при утверждении типа средства измерений. В противном случае результаты поверки считаются отрицательными.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Результаты поверки оформляют протоколом в свободной форме.

11.2 Средства измерений, прошедшие поверку с удовлетворительным результатом, признаются годными и допускаются к применению.

11.3 Сведения о результатах поверки средств измерений передаются в ФИФ ОЕИ проводящими поверку средств измерений юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями в соответствии с приказом Минпромторга России №2510 от 31.07.2020 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

11.4 При положительных результатах поверки по заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, на анализаторы выдается свидетельство о поверке средства измерений, заверяемое подписью поверителя и знаком

поверки, с указанием даты поверки.

11.5 При отрицательных результатах поверки по заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, оформляют извещение о непригодности.

Приложение А (обязательное)

Инструкция по подготовке вспомогательного оборудования, материалов и реактивов

А.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную посуду, мерные пипетки промывают раствором соды (NaHCO_3) и многократно бидистиллированной водой.

Подготовленные стаканчики хранят в эксикаторе.

А.2 Приготовление раствора хлорида калия $1,0 \text{ моль/дм}^3$

На аналитических весах взвешивают ($7,5 \pm 0,1$) г хлорида калия, помещают в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

А.3 Подготовка электродов

А.3.1 Подготовка рабочего амальгамного электрода (АЭ).

Рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) амальгамируют одним из способов.

Механический способ:

опускают рабочую поверхность электрода (1-2) мм в металлическую ртуть, затем растирают ртуть фильтровальной бумагой до равномерного распределения по всей рабочей поверхности электрода. Избыточное количество ртути (свисающая капля) удаляют мокрой фильтровальной бумагой (или другим незаамальгамированным электродом).

Электрохимический способ:

устанавливают в анализатор хлорсеребряный и амальгамный электроды, бюкс с насыщенным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Выбирают методику «Подготовка АЭ» и запускают процесс накопления.

По окончании вынимают подготовленный АЭ и ополаскивают бидистиллированной водой. Повторяют процедуру нанесения пленки ртути для всех электродов.

При появлении серого налета на рабочей поверхности РПЭ протирают фильтровальной бумагой. Подготовленные электроды хранят в чистом стаканчике с бидистиллированной водой.

А.3.2 Подготовка хлорсеребряного электрода (ХСЭ).

Снимают корпус (трубку с пористой пробкой) с электрода, с помощью шприца в длинной иглой в корпус заливают раствор хлористого калия концентрацией 1 моль/дм^3 .

Чтобы исключить образования пузырей воздуха иглу следует вводить на всю длину и начинать заполнение от пористой пробки. Пузырь непосредственно над пробкой недопустим.

Собирают электрод. В процессе сборки необходимо упереть торец электрода в фильтровальную бумагу на столе, чтобы избежать выдавливания пористой пробки.

Электрод в сборе ополаскивают снаружи бидистиллированной водой.

Собранный электрод выдерживают не менее 2-х часов в растворе KCl для установления равновесного значения потенциала.

Подготовленные электроды хранят в чистом стаканчике с бидистиллированной водой.

Приложение Б
(обязательное)

Приготовление контрольных растворов

Контрольные растворы (КР) концентрации ионов кадмия 100, 10, 1 и 0,1 мг/дм³ готовят из стандартного образца (ГСО) состава водных растворов ионов кадмия концентрации 1,0 мг/см³ (1000 мг/дм³) последовательным разбавлением. Растворы готовят в мерных пробирках объемом 10,0 или 5,0 см³. Рекомендуемый объем (таблица Б.1) отбирают дозатором или мерной пипеткой и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Растворы хранят закрытыми пробками, срок хранения в соответствии с таблицей Б.1.

Таблица Б.1

Массовая концентрация исходного раствора ионов кадмия, мг/дм ³	Отбираемый объем, см ³	Массовая концентрация ионов кадмия в приготовленных КР, мг/дм ³	Срок хранения
Приготовление в мерных пробирках объемом 10 см ³			
1000,0 (ГСО)	1,0	100,0	6 месяцев
100,0	1,0	10,0	30 дней
10,0	1,0	1,0	14 дней
1,0	1,0	0,1	1 день
Приготовление в мерных пробирках объемом 5 см ³			
1000,0 (ГСО)	0,5	100,0	6 месяцев
100,0	0,5	10,0	30 дней
10,0	0,5	1,0	14 дней
1,0	0,5	0,1	1 день

Расширенная неопределенность массовой концентрации ионов кадмия в приготовленных КР (0,1 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 10,0 мг/дм³) не превышает 3 % (P=0,95, k=2).