

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»

Н.И. Ханов

25 09 2015 г.




Анализаторы фотометрические YSI
моделей 9300 и 9500

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ


МП-242-1949-2015

л.р. 03035-16

Руководитель отдела
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


Л.А. Конопелько

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


М.А. Мешалкин

г. Санкт-Петербург
2015

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы фотометрические YSI моделей 9300 и 9500 (далее - анализаторы), выпускаемые фирмой «YSI inc», США и устанавливает методы их первичной поверки при вводе в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками - один год.

1 Операции поверки

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр	6.1	Да	Да
2 Опробование	6.2	Да	Да
3 Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.3	Да	Нет
4 Определение метрологических характеристик	6.4		
- определение погрешности измерения массовой концентрации анализируемых компонентов	6.4.1	Да	Да
- определение погрешности измерения рН	6.4.2	Да	Да
- определение погрешности измерения мутности	6.4.3	Да	Да

1.2 Если при проведении той или иной операции получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование эталонного средства измерений или вспомогательного средства поверки, номер документа, регламентирующего технические требования к средству, метрологические и технические характеристики
6	Барометр-анероид контрольный М-67, ТУ 2504-1797-75, диапазон измерения атмосферного давления от 610 до 790 мм рт. ст, погрешность $\pm 0,8$ мм рт. ст.
	Психрометр аспирационный М-34-М, ГРПИ 405132.001 -92 ТУ, диапазон измерения относительной влажности от 10 до 100 %
	Термометр лабораторный ТЛ4, ГОСТ 28498-90, диапазон измерений от 0 до 50 °С, цена деления 0,1 °С
	Секундомер механический типа СОПор, ТУ 25-1894.003-90, класс точности 2
6.4.1, 6.4.4, 6.4.3	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
6.4.1	Стандартные образцы состава водных растворов ионов. Характеристики приведены в Приложении А.
	Посуда лабораторная стеклянная мерная по ГОСТ 1770-74, ГОСТ 29227-91, ГОСТ 29251-91
6.4.2	Фосфатный буферный раствор -рабочий эталоны рН 2-го разряда по ГОСТ 8.120-99 (готовят из стандарт-титров по ТУ 2642-001-42218836-96), аттестованное значение 6,86 рН, погрешность аттестованного значения $\pm 0,01$ рН
6.4.3	Государственный стандартный образец мутности (формазиновая суспензия) ГСО 7271-96, относительная погрешность ± 2 %.

Номер пункта методики поверки	Наименование эталонного средства измерений или вспомогательного средства поверки, номер документа, регламентирующего технические требования к средству, метрологические и технические характеристики
Примечания:	
1) все эталонные средства должны иметь действующие паспорта или свидетельства о поверке;	
2) допускается использование других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик с требуемой точностью.	
3) Допускается проводить поверку по выборочному количеству компонентов и не на всех диапазонах (в зависимости от сферы применения и решаемой аналитической задачи).	

3 Требования безопасности

3.1 Должны соблюдаться требования безопасности, изложенные в эксплуатационной документации на анализаторы.

4 Условия поверки

- температура окружающей среды, °С	20 ± 5
- диапазон относительной влажности окружающей среды, %	от 30 до 80
- атмосферное давление, кПа	101,3 ± 4,0
мм рт.ст.	760 ± 30

5 Подготовка к поверке

5.1 Выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности.

5.2 Проверить наличие паспортов и свидетельств о поверке эталонных средств.

5.3 Выдержать анализатор при температуре поверки в течение не менее 2 ч.

5.4 Подготовить анализатор и эталонные средства к работе в соответствии с их эксплуатационной документацией.

5.5 Подготовить поверочные растворы в соответствии с инструкцией по применению (обязательное приложение к паспорту стандартного образца) согласно требованиям раздела 6.4.1 и Приложения Б.

5.6 Приготовить на основе стандартного образца мутности (формазиновая суспензия) ГСО 7271-96 поверочные суспензии в соответствии с инструкцией по применению (обязательное приложение к паспорту стандартного образца). Номинальные значения мутности контрольных суспензий приведены в таблице 3. Приготовить три поверочных раствора формазиновой суспензии согласно инструкции по применению ГСО, соответствующие началу, середине и концу диапазона измерений мутности.

Таблица 3

Диапазон измерений поверяемого анализатора (ЕМФ)	Поддиапазон измерений поверяемого анализатора, D (ЕМФ)	Номинальное значение мутности контрольной суспензии C _{НОМ} (ЕМФ)
5 – 400	5 – 10	4,0
	5 – 25	10
	5 – 50	20
	5 – 100	40
	5 – 250	100
	5 – 400	200

5.6.1 Аликвоту стандартного образца, V_{со} (см³), отбираемую для приготовления контрольной суспензии, вычислить по формуле (1):

$$V_{со} = \frac{C_{НОМ} \cdot V_{В}}{C_{со}} \quad (1)$$

где: $C_{ном}$ (ЕМФ) – номинальное значение мутности контрольной суспензии (таблица 3); V_B (см³) – объём дистиллированной воды для приготовления суспензии; $C_{с0}$ (ЕМФ) – аттестованное значение мутности стандартного образца (формазиновая суспензия) ГСО 7271-96.

5.6.2 Действительное значение мутности контрольной суспензии, C_d (ЕМФ), вычислить по формуле (2):

$$C_d = \frac{C_{с0} \cdot V_{с0}}{V_B} \quad (2)$$

5.7 Приготовить буферный раствор 6,86 рН из стандарт-титра.

5.8 Допускается проводить поверку только по тем компонентам (ионам)/параметрам, которые используются на предприятии, владельце данного анализатора. При этом перечень компонентов должен быть утвержден руководителем предприятия и указан в Заявке на поверку.

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие анализатора следующим требованиям:

- соответствие комплектности (при первичной поверке) требованиям эксплуатационной документации;
- соответствие маркировки требованиям эксплуатационной документации;
- отсутствие механических повреждений.

6.1.2 Анализатор считают выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

6.2 Опробование

6.2.1 При опробовании проводится проверка функционирования анализатора в следующем порядке:

- включить электрическое питание анализатора;
- должна запуститься программа самопроверки анализатора;
- по истечении самопроверки анализатор должен отобразить на дисплее главное меню.

6.2.2 Результаты опробования считают положительными если:

- органы управления анализатора функционируют;
- после прогрева на дисплее анализатора отображается главное меню.

6.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.3.1 Подтверждение соответствия программного обеспечения проводят путем проверки соответствия ПО анализатора тому ПО, которое было зафиксировано (внесено в банк данных) при испытаниях в целях утверждения типа.

6.3.2 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

- проводят визуализацию идентификационных данных ПО. ПО анализатора идентифицируется путем вывода на дисплей номера версии по запросу через меню. Номер версии ПО находится на вкладке «Version» меню «System» в строке «Software» после первых 4-х цифр, обозначающих наименование модели прибора.

6.3.3 Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если номер версии не ниже E132.

6.4 Определение метрологических характеристик

6.4.1 Определение погрешности измерения массовой концентрации определяемых ионов.

Определение абсолютной погрешности измерения массовой концентрации производится путем измерения массовой концентрации определяемых ионов в поверочных растворах и сравнением результатов измерений с действительными значениями.

Поверочные растворы готовятся в соответствии с указаниями в Приложении Б.

При поверке должно быть использовано не менее трех контрольных растворов, содержание анализируемого компонента в которых должно соответствовать началу, середине и концу диапазона измерений.

Определение абсолютной погрешности измерения массовой концентрации определяемых ионов проводится в следующем порядке:

- 1) приготовить поверочный раствор;
- 2) в соответствии с эксплуатационной документацией на анализатор провести измерение массовой концентрации определяемого иона в поверочном растворе № 1;
- 3) повторить операции по пп. 1) – 2) для поверочных растворов № 2 и 3;
- 4) повторить операции по пп. 1) – 3) для всех определяемых ионов.

Значение абсолютной погрешности измерения массовой концентрации анализируемых компонентов a в i -ой точке поверки Δ_i , мг/дм³ находят по формуле

$$\Delta_i = C_i - C_i^{\circ}, \quad (1)$$

где C_i - результат измерений массовой концентрации анализируемого компонента в i – м контрольном растворе, мг/дм³;

C_i° - действительное значение массовой концентрации анализируемого компонента в i – м контрольном растворе, мг/дм³.

Результат считают положительным, если погрешность анализатора в каждой точке поверки не превышает значений, указанных в таблице В.1 Приложения В.

6.4.2 Определение погрешности измерения рН

Определение абсолютной погрешности измерений рН проводится путем сравнения значений рН эталонных растворов, измеренных анализатором, с аттестованными значениями эталонных растворов рН: 6,86. Проводят не менее трех независимых измерений.

Абсолютную погрешность измерений рН рассчитывают для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} - \text{pH}_{\text{эт.}} \quad (1), \quad \text{где}$$

$\text{pH}_{\text{изм}}$ - измеренное значение рН эталонного раствора;

$\text{pH}_{\text{эт}}$ - аттестованное значение рН эталонного раствора

Результаты измерений считаются положительными, если значение абсолютной погрешности не превышает 0,1 рН.

6.4.3 Определение погрешности измерения мутности

- 1) Заполнить измерительную ячейку контрольной суспензией, соответствующей установленному поддиапазону измерений (таблица 3), и провести измерение её мутности.
- 2) Промыть измерительную ячейку дистиллированной водой.
- 3) Вычислить приведённую погрешности поверяемого анализатора, γ (%), по формуле (3):

$$\gamma = \frac{(C_{\text{изм}} - C_{\text{д}})}{D} \cdot 100 \quad (3)$$

где $C_{\text{изм}}$ (ЕМФ) – полученное поверяемым анализатором значение мутности контрольной суспензии; $C_{\text{д}}$ - действительное значение мутности контрольной суспензии, D (ЕМФ) – верхняя граница выбранного поддиапазона измерений.

- 4) Выполнить пп. 1) – 2) для других контрольных суспензий, выбирая соответствующие поддиапазоны измерений, приведенные в таблице 3.
- 5) Результаты определения метрологических характеристик считаются положительными, если приведённая погрешность поверяемого анализатора во всех поддиапазонах не превысила допустимых пределов (± 10 %).

7 Оформление результатов поверки

7.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Рекомендуемая форма протокола приведена в Приложении Г.

7.2. Анализаторы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными.

7.3. При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

7.4. Анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности.

Приложение А
(обязательное)
Характеристики стандартных образцов растворов

Государственный стандартный образец	Номинальное значение, г/дм ³	Относительная погрешность, %
ГСО 7927-2001 (ионы алюминия)	1	± 0,5
ГСО 7452-98 (ионы аммония)	1	± 0,6
ГСО 8065-94 (ионы кальций)	1	± 1,0
ГСО 7436-98 (хлорид-ионы)	10	± 1,0
ГСО 7188-95 (фторид-ион)	1	± 0,8
ГСО 8032-94/8034-94 (ионы-железа)	1	± 0,3
ГСО 7876-2000 (ионы марганца)	1	± 0,4
ГСО 7190-95 (ионы магния)	1	± 0,7
ГСО 7998-93 (ионы меди)	1	± 0,2
ГСО 6696-93 (нитрат-ионы)	1	± 0,3
ГСО 7021-93 (нитрит-ионы)	1	± 0,8
ГСО 7018-93 (фосфат-ионы)	1	± 0,6
ГСО 8092-94/8094-94 (ионы калия)	1	± 0,6
	0,5	± 0,6
	0,1	± 0,7
ГСО 10445-2014 (ионы кремния)	1	± 0,8
ГСО 7684-99 (сульфат-ионы)	1	± 0,6
ГСО 9728-2010 (сульфид-ионы)	1	± 0,9
ГСО 7837-2000 (ионы цинка)	1	± 0,3
ГСО 7873-98 (ионы никеля)	1	± 0,3
ГСО 7353-93 (фенол в метаноле)	1	± 0,3
ГСО 8035-94 (ионы хрома)	1	± 0,7
рН	6,86 рН	± 0,1 рН (абсолютная)
Мутность	от 5 до 400 ЕМФ	± 2

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления поверочных растворов

1 Используя формулу (А.1), производят расчет объемов стандартных образцов (V_{oi}), необходимых для получения раствора с массовой концентрацией компонентов, требуемых для проверки.

$$C_{li} = C_{oi} \cdot \frac{V_{oi}}{V_k}, \quad (\text{А.1})$$

где C_{oi} - действительное значение концентрации компонента в i -том стандартном образце, мг/дм³.

V_{oi} - объем i -го стандартного образца, требуемый для приготовления данного контрольного раствора.

V_k - общий объем приготовленного раствора (1000 см³).

C_{li} - расчетная (требуемая) концентрация компонента в контрольном растворе.

2. При помощи градуированной пипетки переносят необходимый объем стандартного образца в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

3 Относительная погрешность содержания компонентов в контрольном растворе, полученном по данной методике – не более $\pm 3,0$ %.

Приложение В
(обязательное)

Метрологические характеристики анализатора

Таблица В.1 Диапазоны измерений и пределы допускаемой погрешности

Определяемый ион/показатель	Диапазон измерений, мг/дм ³	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, мг/дм ³
Алюминий (Al ³⁺)	От 0,1 до 0,5	$\pm (0,06 \times C^* + 0,02)$
Аммоний (NH ₄ ⁺)	От 0,12 до 1,0	$\pm (0,06 \times C + 0,02)$
Кальций (Ca ²⁺)	От 110 до 500	$\pm (0,06 \times C + 20)$
Хлориды (Cl ⁻)	От 15 до 50	$\pm (0,06 \times C + 3)$
Железо (Fe ³⁺)	От 0,5 до 1,0	$\pm (0,06 \times C + 0,10)$
	св. 1,0 до 5,0	$\pm (0,06 \times C + 0,03)$
	св. 5,0 до 10	$\pm (0,06 \times C + 1,0)$
Фториды (F ⁻)	От 0,5 до 1,5	$\pm (0,06 \times C + 0,10)$
Марганец (Mn ²⁺)	От 0,02 до 0,03	$\pm (0,06 \times C + 0,005)$
Магний (Mg ²⁺)	От 25 до 100	$\pm (0,06 \times C + 10)$
Медь (Cu ²⁺)	От 0,15 до 5,0	$\pm (0,06 \times C + 0,03)$
Нитраты (NO ₂ ⁻)	От 0,3 до 1,0	$\pm (0,1 \times C + 0,05)$
	От 3,0 до 20	$\pm (0,1 \times C + 0,10)$
Нитриты (NO ₂ ⁻)	От 0,05 до 1,0	$\pm (0,06 \times C + 0,01)$
	От 0,1 до 1,6	$\pm (0,06 \times C + 0,02)$
	От 250 до 1000	$\pm (0,06 \times C + 100)$
Фосфаты (PO ₄ ³⁻)	От 0,1 до 1,3	$\pm (0,06 \times C + 0,02)$
	св. 1,3 до 4,0	$\pm (0,06 \times C + 0,07)$
	св. 4,0 – 100	$\pm (0,06 \times C + 10)$
Калий (K ⁺)	От 5 до 12	$\pm (0,06 \times C + 1,0)$
Кремний (SiO ₂)	От 0,3 до 4,0	$\pm (0,06 \times C + 0,07)$
	От 80 до 150	$\pm (0,06 \times C + 15)$
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	От 80 до 200	$\pm (0,06 \times C + 15)$
Сульфиды (S ⁻)	От 0,05 до 0,5	$\pm (0,06 \times C + 0,01)$
Цинк (Zn ²⁺)	От 0,35 до 4,0	$\pm (0,06 \times C + 0,07)$
Никель (Ni ²⁺)	От 0,15 до 10	$\pm (0,06 \times C + 0,03)$
Фенол	От 0,15 до 5,0	$\pm (0,06 \times C + 0,03)$
Хром (Cr ³⁺)	От 0,33 до 1,0	$\pm (0,06 \times C + 0,06)$
Активность ионов водорода (pH)	от 6,8 до 8,4	$\pm 0,1$

*измеренное значение концентрации.

Метрологические характеристики анализатора при измерении мутности

Наименование показателя	Диапазон измерений	Поддиапазоны измерений	Пределы допускаемой приведенной погрешности, (к верхнему пределу поддиапазона измерений) %
Мутность, ЕМФ	от 5 до 400	(от 5 до 10); (от 5 до 25); (от 5 до 50); (от 5 до 100); (от 5 до 250); (от 5 до 400).	± 10

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Спектрометр YSI модель _____

Принадлежит: _____ ИНН _____

Поверка проведена по методике поверки _____

С использованием стандартных образцов _____

Условия проведения поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Результаты поверки

1. Результаты внешнего осмотра _____

3. Результаты определения метрологических характеристик:

Заключение _____

Поверитель _____
(подпись)