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

Хафнер Н.И.
25 апреля 2013 г.

АНАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ «ФЛЮОРАТ-02»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-1556-2013

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

Л.А.Конопелько

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

М.А.Мешалкин

Санкт - Петербург
2013

gost.e-ecolog.ru

Содержание

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ 3
2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ 3
3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ 4
4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ 4
5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ 5
6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ 5
6.1 Внешний осмотр и опробование 5
6.2 Проверка соответствия программного обеспечения 5
6.3 Определение абсолютной погрешности измерений коэффициента направленного пропускания 6
6.4 Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации контрольного вещества (фенола) в воде 8
6.5 Определение предела обнаружения контрольного вещества (фенола) в воде 10
7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ 10
ПРИЛОЖЕНИЕ А 11
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 13
ПРИЛОЖЕНИЕ В 14
ПРИЛОЖЕНИЕ Г 15
ПРИЛОЖЕНИЕ Д 16

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы жидкости люминесцентно-фотометрические «Флюорат-02» модификаций «Флюорат-02-4М» и «Флюорат-02-5М» (далее анализаторы).

Интервал между поверками - 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

Содержание и последовательность выполнения работ по поверке анализаторов должны соответствовать таблице 1.

Таблица 1

Содержание работ	Номер пункта методики поверки	Выполнение операций поверки	
		Первичной	Периодической
Внешний осмотр и опробование	6.1	Да	Да
Проверка соответствия программного обеспечения	6.2	Да	Да
Определение абсолютной погрешности измерений коэффициента направленного пропускания	6.3	Да	Да
Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации контрольного вещества (фенола) в воде	6.4	Да	Да
Определение предела обнаружения контрольного вещества (фенола) в воде	6.5	Да	Да

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки должны быть применены следующие основные средства:

— комплект светофильтров КОФ-02 по ТУ 4321-200-20506233-2000, номер Государственного реестра средств измерений 45802-10 (предел допускаемого отклонения редуцированного коэффици-

ента направленного пропускания от действительных значений ±0,5 %);

— стандартный образец состава раствора фенола утвержденного типа ГСО 8714-2005 (массовая концентрация 1 мг/см^3, погрешность не более ± 1 %).

2.2 При приготовлении используют следующие вспомогательные средства поверки:

— колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770-74;

— пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5, 10, 20, 50 см^3 любого исполнения по ГОСТ 29169 - 91;

— вода дистиллированная по ГОСТ 6709 - 72.

2.3 Все применяемые средства измерений должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке.

2.4 Средства измерений и стандартные образцы могут быть заменены аналогичными, обеспечивающими требуемую точность и пределы измерений, а вспомогательное оборудование, химические реактивы и материалы – обладающими аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 Меры безопасности при поверке анализаторов должны соответствовать требованиям ПОТ Р М-016-2001 «Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок».

3.2 При проведении поверки анализатора необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

— температура окружающей среды (20 ± 5)°С;

— относительная влажность воздуха не более 80%;

— атмосферное давление от 84 до 106 кПа;

— напряжение сети питания (220 ± 22) В;

— содержание вредных веществ в воздухе помещения, где проводится поверка, не должно превышать установленных по ГОСТ 12.1.005-88 значений предельно допустимых концентраций.

Допускается участие в поверке операторов, обслуживающих анализатор.

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к проведению поверки проделывают следующие операции:

— подготавливают поверяемый анализатор и средства поверки к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации;

— приготавливают поверочные растворы фенола в соответствии с Приложением А.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр и опробование

6.1.1 Устанавливают отсутствие механических повреждений органов управления и корпуса анализатора, могущих влиять на его метрологические характеристики.

6.1.2 Подключают анализатор к сети, включают электропитание и прогревают анализатор в течение 30 мин в соответствии с Руководством по эксплуатации.

6.2 Проверка соответствия программного обеспечения

6.2.1 В соответствии с Руководством по эксплуатации анализатора выводят на дисплей информацию о номере версии программного обеспечения. Для этого включают анализатор в сеть и после появления на дисплее заставки нажимают клавишу «F3». На дисплей выводится окно «Идентификация ПО», в котором указана его версия. Для выхода из окна «Идентификация ПО» нажимают клавишу «Esc». Анализатор переходит в «Основное меню».

6.2.2 Результат проверки считают положительным, если номер версии программного обеспечения соответствует версии, указанной в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений или выше.

6.3 Определение абсолютной погрешности измерений коэффициента направленного пропускания

6.3.1 Подготавливают анализатор к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации. Для этого проводят следующие операции:

- включают анализатор в сеть. При этом на дисплее возникает заставка (надпись «Флюорат-02-4М (5М)», «Люмэкс»); нажатием клавиши «Ent» входят в Основное меню;

- нажатием «Esc» входят в меню «Список методик»;

- выбирают пункт меню «Поверка»[1], нажатием «Ent» входят в «Основное меню» (при отсутствии пункта меню «Поверка» следует создать его в соответствии с Руководством по эксплуатации);

- выбирают пункт меню «Установки», нажатием «Ent» входят в меню «Установки»;

- проверяют установки пункта меню «Поверка»:

--- метод «Люминесценция»;

--- число измерений «Авто»;

--- коррекция «полная»;

--- градуировка «кус.-лин. восх.»;

--- чувствительность ФЭУ «1» (только для Флюората-02-4М);

- стирают номер светофильтра возбуждения «1» (устанавливают курсор на поле справа от слова «воз.», нажимают «Ent», вводят «0» и снова нажимают «Ent»).

- выбирают пункт меню «Градуир. таблица», нажатием «Ent» вызывают градуировочную таблицу, вводят значения C0 = 0,000, C1 = 1,000, J1 = 1,000 (устанавливают курсор на выбранный пункт, нажимают «F3», набирают необходимое число и вводят его в память нажатием «Ent»). Если какие-либо (любые!) значения C1 и J1 уже установлены, повторно их вводить не нужно.

- переходят в основное меню двукратным нажатием клавиши «Esc».

[1] При наличии свободных мест в меню «Список методик» можно создать отдельную методику для определения погрешности коэффициента пропускания при поверке прибора. Требуемые установки для такой методики см. в Приложении В.

6.3.2 В гнездо светофильтра канала возбуждения (схема кюветного отделения приведена в Приложении Б) вставляют светофильтр К1 из комплекта КОФ-02, в канал регистрации устанавливают заглушку из комплекта КОФ-02). В кюветное отделение анализатора не устанавливают ничего[1].

6.3.3 Курсором выбирают пункт «Измерение» и нажатием «Ent» входят в меню «Измерение», устанавливают курсор на пункт «J0» и измеряют значение фона нажатием клавиши «Ent».

6.3.4 В кюветное отделение анализатора помещают первый из светофильтров, входящих в комплект КОФ-02, выбирают пункт «Измерение» и измеряют коэффициент направленного пропускания ($T_{i,k}$) в режиме «Измерение» не менее 10 раз (i - номер измерения, k - порядковый номер светофильтра в комплекте КОФ-02).

Примечание - Допускается отбрасывание наибольшего (наименьшего) результата измерений, который может быть признан выбросом на основании критерия Граббса для уровня значимости q = 5 % согласно ГОСТ Р 8.736-2011 (см.Приложение Г).

6.3.5 Для каждого зарегистрированного значения коэффициента направленного пропускания рассчитывают отклонение (Δ_T, %):

$$\Delta_T = | T_{i,k} - T_{0,k} | \qquad (1)$$

где $T_{0,k}$ - действительное значение редуцированного коэффициента направленного пропускания светофильтра (по свидетельству об аттестации комплекта КОФ-02), %.

6.3.6 Наибольшее по абсолютной величине значение Δ_T принимают за абсолютную погрешность измерений коэффициента направленного пропускания данного светофильтра.

6.3.7 Повторяют операции, описанные в п. 6.3.4 -6.3.6 для светофильтров №№ 2 - 5 из комплекта КОФ-02.

6.3.8 Анализатор считается прошедшим поверку, если для всех светофильтров абсолютная погрешность измерения коэффициента направленного пропускания не превышает ± 2 %.

[1] При использовании комплекта КОФ-02 с серийным номером, меньшим 200, в кюветное отделение анализатора можно установить пустую рамку из комплекта.

6.4 Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации контрольного вещества (фенола) в воде

6.4.1 Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации контрольного вещества (фенола) в воде производится при помощи поверочных растворов фенола с массовой концентрацией 0,01; 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 и 25,0 мг/дм^3, приготавливаемых из стандартного образца состава раствора фенола согласно Приложению А.

6.4.2 Подготавливают анализатор к работе. В гнездо светофильтра канала возбуждения устанавливают светофильтр № 1, а в гнездо светофильтра канала регистрации - светофильтр № 3, которые входят в комплект анализатора. Далее проводят следующие операции:

- по окончании работы по п.6.3.4 анализатор находится в меню «Измерение»; нажатием «Esc» выходят в основное меню;

- устанавливают курсор на пункт «Установки»), нажатием «Ent» входят в меню «Установки»;

- проверяют установки методики (см. п.6.3.1);

- вводят номер светофильтра возбуждения «1» (устанавливают курсор на поле справа от слова «воз.», нажимают «Ent», вводят «1» и снова нажимают «Ent»).

- выбирают пункт меню «Градуир. таблица», нажатием «Ent» вызывают градуировочную таблицу, устанавливают значения C0 = 0,000, C1 = 1,000, C2 = 5,000, C3 = 25,00 (устанавливают курсор на выбранный пункт, нажимают «F3», набирают необходимое число и вводят его в память нажатием «Ent»). Если какие-либо значения уже установлены, повторно их вводить не нужно.

6.4.3 Помещают в кюветное отделение кювету, содержащую фоновый раствор (дистиллированную воду), устанавливают курсор на J0 и, нажав клавишу «Ent», измеряют значение фона. Принимают измеренное значение нажатием «Ent».

6.4.4 В кюветное отделение помещают кювету с раствором фенола массовой концентрации 1 мг/дм^3, устанавливают курсор на J1 и измеряют значение сигнала. Принимают измеренное значение нажатием «Ent». Повторяют операции, указанные в настоящем пункте, с растворами

массовой концентрации фенола 5 и 25 мг/дм^3, измеряя J2 и J3.

6.4.5 В кюветное отделение анализатора помещают кювету с дистиллированной водой, снова измеряют значение J0, двукратным нажатием клавиши «Esc» переходят в основное меню и, не вынимая из кюветного отделения кюветы с фоновым раствором, нажатием «Ent» входят в меню «Измерение». Производят измерение в режиме «Измерение» нажатием клавиши «Ent», делая при этом не менее 10 измерений.

6.4.6 В кюветное отделение анализатора последовательно, начиная с растворов меньшей концентрации, помещают кюветы с приготовленными растворами фенола и измеряют 10 раз значение массовой концентрации фенола в каждом растворе в режиме «Измерение».

Примечание - Допускается отбрасывание наибольшего (наименьшего) результата измерений, который может быть признан выбросом на основании критерия Граббса для уровня значимости q = 5 % согласно ГОСТ Р 8.736-2011 (см.Приложение Г).

6.4.7 Для каждого раствора фенола, а также фонового раствора находят значение отклонения (Δ_C, мг/дм^3)

$$\Delta_C = | X_i - C | \qquad (2)$$

где С - действительное значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм^3;

X_i - измеренное i-ое значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм^3;

i - порядковый номер измерения.

Наибольшее по абсолютной величине значение Δ_C принимают за абсолютную погрешность измерений массовой концентрации фенола в данном растворе.

6.4.8 Вычисляют значение предела допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой концентрации фенола ($\Delta_{0,c}$, мг/дм^3) по формуле:

$$\Delta_{0,C} = 0{,}004 + 0{,}10 \cdot C \qquad (3)$$

где С - действительное значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм^3.

6.4.9 Анализатор считается прошедшим поверку, если абсолютная погрешность измерений массовой концентрации фенола во всех растворах и фоновом растворе по п.6.4.7 не превышает предела допускае-

мой абсолютной погрешности по формуле (3).

6.5 *Определение предела обнаружения контрольного вещества (фенола) в воде*

6.5.1 Проверку предела обнаружения фенола в воде проводят с использованием результатов, полученных по п.6.4.

6.5.2 Для фонового раствора вычисляют среднее арифметическое значение ($\bar{X}_ф$, мг/дм^3) и среднее квадратическое отклонение ($S_ф$, мг/дм^3) зарегистрированных результатов измерений:

$$\bar{X}_ф = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{ф,i}}{n}; \quad (4)$$

$$S_ф = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_{ф,i} - \bar{X}_ф)^2}{n-1}} \quad (5)$$

где $X_{ф,i}$ - измеренное i-ое значение массовой концентрации фенола в фоновом растворе, мг/дм^3;

n - число измерений.

6.5.3 За предел обнаружения фенола в воде (C_{min}, мг/дм^3) принимают значение, равное $3S_ф$, где $S_ф$ - среднее квадратическое отклонение, вычисленное по формуле (5).

Примечание - При $S_ф$ менее 0,0003 мг/дм^3 принимают, что C_{min} = 0,001 мг/дм^3.

6.5.4 Анализатор считают прошедшим поверку, если предел обнаружения фенола не превышает 0,005 мг/дм^3.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Результаты, полученные при первичной и периодической поверке анализатора, заносят в Протокол (Приложение Д).

7.2 На анализаторы, признанные годными по результатам первичной (периодической) поверки, выдают Свидетельство о поверке установленного образца.

7.3 Анализаторы, прошедшие поверку с отрицательным результатом, к применению не допускаются, и на них выдается Извещение о непригодности установленного образца.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА

А.1 Дистиллированную воду для приготовления поверочных растворов фенола перед использованием кипятят, охлаждают и хранят в стеклянной склянке с притертой пробкой во избежание насыщения кислородом воздуха. Срок хранения - 1 сутки.

Запрещается использовать воду, находившуюся в контакте с резиновыми шлангами.

А.2 Поверочные растворы фенола готовят согласно таблице А.1 последовательным разбавлением стандартного образца состава раствора фенола водой, подготовленной по п.А.1.

Таблица А.1

№	Компонент	Объем, $см^3$	Действительное значение, $мг/дм^3$	Доверительные границы относительной погрешности (Р = 0,95), %
1	ГСО 8714-2005 Вода по А.1	5 до 100	50,0	± 1,2
2	Раствор № 1 Вода по А.1	50 до 100	25,0	± 1,3
3	Раствор № 1 Вода по А.1	20 до 100	10,0	± 1,3
4	Раствор № 2 Вода по А.1	20 до 100	5,00	± 1,4
5	Раствор № 3 Вода по А.1	10 до 100	1,00	± 1,4
6	Раствор № 5 Вода по А.1	10 до 100	0,100	± 1,5
7	Раствор № 6 Вода по А.1	10 до 100	0,010	± 1,6

Используют только свежеприготовленные растворы. Допускается хранение растворов массовой концентрации фенола от 1,0 до 25 $мг/дм^3$ не более суток.

Приготовление растворов производят при температуре окружающего воздуха (20±2)°С, причем изменение температуры за все время работы не должно превышать 0,5°С.

А.3 Массовую концентрацию фенола в приготовленных растворах вычисляют по формуле:

$$C_j = \frac{C_i \cdot V_i}{V_j}, \qquad (А.1)$$

где C_j - массовая концентрация фенола в приготовленном растворе, мг/дм^3;

C_i - массовая концентрация фенола в растворе, использованном для приготовления данного раствора в соответствии с табл.А.1, мг/дм^3;

V_i - объем раствора массовой концентрации C_i, взятый для приготовления данного раствора см^3;

V_j - объем приготовленного раствора, см^3.

Доверительные границы относительной погрешности массовой концентрации растворов фенола (P = 0,95) в поверочных растворах фенола приведены в таблице А.1.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

СХЕМА КЮВЕТНОГО ОТДЕЛЕНИЯ АНАЛИЗАТОРОВ

Схема кюветного отделения анализаторов в зависимости от их модификации приведена на рис.Б.1.

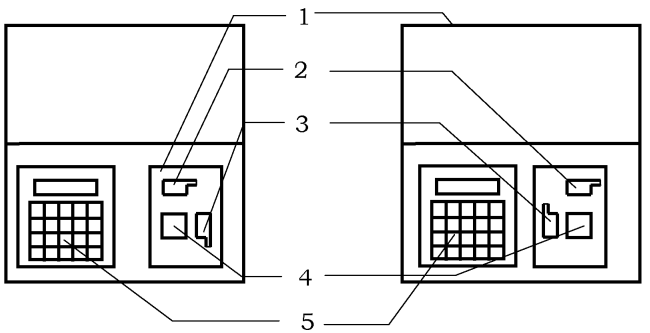

Рисунок Б.1 - Схема кюветного отделения анализаторов «Флюорат-02-5М» «Флюорат-02-4М»

1 - кюветное отделение
2 - светофильтр канала возбуждения
3 - светофильтр канала регистрации
4 - кювета
5 - клавиатура

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(рекомендуемое)

СОЗДАНИЕ ПУНКТА МЕНЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГРЕШНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ

Создают соответствующий пункт в меню «Список методик» в соответствии с Руководством по эксплуатации.

Нажатием «Ent» входят в «Основное меню», выбирают пункт меню «Установки», нажатием «Ent» входят в меню «Установки».

Устанавливают следующие параметры:

--- воз. «000»;

--- метод «Фотометрия»;

--- определение «Оптическая плотность».

При этих установках нет необходимости вводить какие-либо значения в Градуировочную таблицу и можно сразу перейти к п.6.3.4.

Выполнение п. 6.4.2 начинают с выхода в меню «Список методик» и выбора пункта меню «Поверка».

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИТЕРИЯ ГРАББСА ДЛЯ ПОИСКА ВЫБРОСОВ

Статистический критерий Граббса (см. раздел 6 ГОСТ Р 8.736-2011) используется для исключения грубых погрешностей (промахов). Для наименьшего и наибольшего значений в группе значений (G_1 и G_2 соответственно) его вычисляют по формулам

$$G_1 = \frac{\overline{X} - X_{min}}{S} \quad \text{и} \quad G_2 = \frac{X_{max} - \overline{X}}{S} \qquad \text{(В.1)}$$

где X_{min} - наименьшее значение в группе;
X_{max}- наибольшее значение в группе;
$\overline{X}$- среднеарифметическое значений, входящих в группу;
S - среднеквадратическое отклонение значений, входящих в группу.

Значения $\overline{X}$ и S для группы, включающей n результатов измерений, вычисляют по формулам:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}; \qquad \text{(В.2)}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n-1}} \qquad \text{(В.3)}$$

где X_i - i-ый результат измерений.

Большее из полученных значений G_1 и G_2 сравнивают со значением критерия Граббса ($G_т$) для уровня значимости q = 5 % (см. Приложение А к ГОСТ Р 8.736-2011). В частности, $G_т$ = 2,00 для n = 10.

Если большее из значений G_1 и G_2 не превосходит $G_т$, то соответствующее ему значение (X_{min} или X_{max}) не является промахом, и его сохраняют.

Если большее из значений G_1 и G_2 превышает $G_т$, то соответствующее ему значение (X_{min} или X_{max}) считают маловероятным и его отбрасывают при дальнейшей обработке результатов.

Отбрасывание более одного значения не допускается.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(обязательное)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ АНАЛИЗАТОРОВ

ПРОТОКОЛ № _____ от _____

поверки анализатора жидкости типа ФЛЮОРАТ-_____

зав.№ _____, принадлежащего _____

Условия поверки

Температура окружающей среды, °С	
Относительная влажность, %	
Атмосферное давление, кПа	

Средства поверки

1. Комплект светофильтров КОФ-02, зав.номер _____, поверка до _____ .

2. ГСО состава раствора фенола ГСО 8714-2005, годен до _____ .

Результаты поверки

1. Внешний осмотр _____

2. Опробование _____

3. Определение абсолютной погрешности измерений массовой концентрации фенола в воде, мг/дм^3

№	С, мг/дм^3	Результаты измерений, мг/дм^3					$\lvert X_w - C \rvert$, мг/дм^3	$\Delta_{0,c}$, мг/дм^3
1	0,000							0,004
2	0,010							0,005
3	0,10							0,014
4	1,00							0,10
5	5,00							0,50
6	10,0							1,0
7	25,0							2,5
Примечание - X_W - значение, максимально отклоняющееся от C.								

4. Предел обнаружения фенола в воде _____ мг/дм^3.

5. Определение абсолютной погрешности измерений коэффициента направленного пропускания, %

№	$T_{о.}$, %	Результаты измерений, %					$\lvert T_W - T_о \rvert$, %	$\Delta_{о,т}$, %
1								2,0
2								2,0
3								2,0
4								2,0
5								2,0
Примечание - T_W - значение, максимально отклоняющееся от $T_о$.								

Заключение

_____

На основании результатов поверки выдано свидетельство о поверке

№ _____ от _____

или извещение о непригодности № _____ от _____

Причина забракования_____

Поверитель _____

gost.e-ecolog.ru