ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
(ВНИИМС)

МЕТОДИКА

АТТЕСТАЦИИ ДОЗИРУЮЩИХ ОБЪЕМОВ МИКРОДОЗАТОРОВ

МИ 206—80

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНЫ ВНИИМС

Директор **А. А. Черноярский**
Руководители **Г. Н. Воронов, Ш. Р. Фаткудинова, С. Б. Никитина**
Исполнители: **О. Л. Рутенберг, С. В. Теребилова**

ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ отделом № 36 ВНИИМС

Руководитель подразделения **Г. Н. Воронов**
Исполнители **О. Л. Рутенберг, С. Б. Никитина**

УТВЕРЖДЕНА научно-техническим советом Всесоюзного научно-исследовательского института метрологической службы (ВНИИМС) 9 декабря 1976 г., протокол № 4

УДК 543.544.08

МЕТОДИКА

аттестации дозирующих объемов микродозаторов

МИ 206—80

Методика устанавливает основные положения метрологической аттестации дозирующих объемов микродозаторов.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА АТТЕСТАЦИИ

1.1. Операции, проводимые при аттестации дозирующих объемов микродозаторов, и применяемые средства должны соответствовать указанным в таблице.

Операции, проводимые при аттестации	Номер пункта методики аттестации	Средства аттестации и их нормативно-техническая характеристика
Внешний осмотр	3.1	—
Опробование	3.2	—
Определение действительного объема дозирования образцовых микродозаторов адсорбционно-весовым методом	3.3	Весы аналитические ВМ-20-М 2-го класса Набор гирь 2-го класса по ГОСТ 12656—67 Углерод четыреххлористый марки х. ч. в соответствии с ГОСТ 20288—74 Уголь активированный марки СКТ в соответствии с ТУ 6-09-3247—73 Гелий марки о. ч. по ТУ 51-689—75
Определение действительного объема дозирования образцовых микрошприцов весовым методом	3.4	Весы аналитические ВМ-20-М Ксилол марки х. ч. в соответствии с ТУ 6-09-3780—74
Определение действительного объема дозирования рабочих дозаторов методом сравнения на хроматографе	3.6	Универсальный газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени или с детектором по теплопроводности

© Издательство стандартов, 1980

2. АТТЕСТАЦИЯ

2.1. Перед проведением аттестации следует:

установить весы, предназначенные для проведения аттестации, на прочном столе (мраморная плита), закрепленном на заделанных в капитальные стены консолях вдали от окон и нагревательных приборов;

при выполнении работы придерживаться правил обращения с точными весами и гирями;

температуру помещения, где будут происходить измерения, поддерживать в пределах 18—22°С. Температура внутри весов не должна отличаться от температуры помещения более, чем на 0,3°С. За время выполнения каждой серии взвешиваний (10 раз по N наборов) температура помещения не должна меняться более, чем на 0,5 °С;

перед началом измерений поверить весы и используемые гири;

пневмопривод газового микродозатора проверить на герметичность при давлении 6 кгс/см^2;

газовый микродозатор проверить на герметичность при давлении 4 кгс/см^2;

газовый микродозатор поместить в воздушный термостат. Температура в термостате должна поддерживаться с погрешностью $t \pm 0{,}5$ °С, где 18 °С$\leqslant t \leqslant$30 °С;

газохроматографические шприцы промыть в соответствии с инструкцией по эксплуатации и высушить при температуре 150°С.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АТТЕСТАЦИИ

3.1. Внешний осмотр

3.1.1. При внешнем осмотре микродозаторов должно быть установлено: соответствие комплектности и маркировки микродозатора технической документации; отсутствие на поверхности дозирующих элементов царапин, следов коррозии, следов шлифовальных материалов и других загрязнений; незасоренность дозирующих отверстий следами уплотняющих и шлифовальных материалов; отсутствие по краям отверстий зазубрин и заусенцев, заметных на глаз или на ощупь.

3.2. Опробование.

3.2.1. Возможность свободного перемещения дозирующих элементов и правильность фиксации стопорных винтов проверяют при включении пневмопривода.

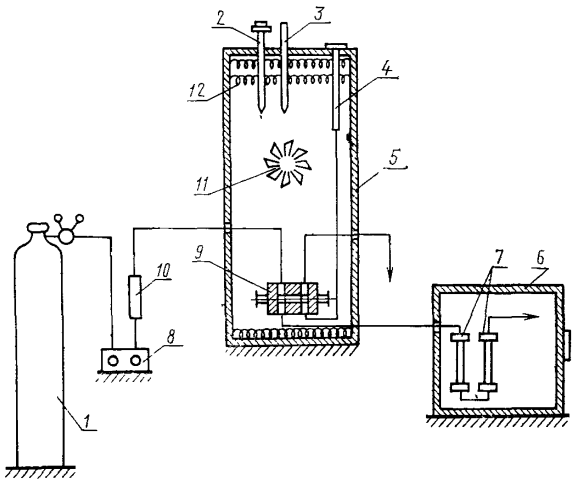
3.2.2. Проверяют возможность свободного перемещения поршня по всей шкале.

3.3. Определение действительного значения объема дозирования образцовых газовых микродозаторов адсорбционно-весовым методом.

3.3.1. Определение действительного значения объема дозирования основано на методе адсорбции. Суть метода заключается в

том, что рабочей жидкостью заполняют дозирующий объем. Микродозатор переключают в положение дозирования. Газ-носитель вытесняет жидкость на адсорбент. Количество жидкости определяют по привесу адсорбента за один или несколько циклов дозирования. В качестве рабочей жидкости применяют четыреххлористый углерод марки х. ч. Адсорбентом служит активированный уголь марки СКТ. Уголь должен быть обезвожен прокаливанием при температуре 150—180 °С в атмосфере гелия. Хранить активированный прокаленный уголь следует в эксикаторе.

3.3.2. Аттестацию микродозаторов проводят на установке, схема которой показана на рисунке.



Газ-носитель гелий из баллона *1* через блок подготовки газов *8* и ловушку *10,* заполненную ангидроном, поступает в микродозатор *9*, а затем в трубку *7,* заполненные активированным углем. Четыреххлористый углерод из напорной склянки *4* поступает в микродозатор снизу вверх. Микродозатор и напорная склянка помещены в воздушный термостат *5*.

Температура в термостате регулируется автоматически контактным термометром *2,* реле и нагревательной спиралью *12,* измеряется ртутным термометром *3* с ценой деления 0,1 °С.

На стенке термостата укреплен вентилятор *11* для перемешивания воздуха. Трубки снабжены резьбой на концах и полированными заглушками. Трубки и заглушки изготовлены из нержавеющей стали. Заполненные активированным углем трубки помещены в бокс *6* из органического стекла. Чтобы избежать попадания воздуха в трубки, бокс непрерывно продувают гелием.

3.3.3. Объем дозирования следует определять в следующем порядке:

открыть баллон с газом-носителем гелием. Расход газа-носителя установить в пределах от $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ м³/с (от 1,8 до 5 л/ч);

по истечении 5—6 ч трубки с углем периодически через 1 ч взвешивать на аналитических весах ВМ-20. Перед взвешиванием трубки, не вынимая из бокса, закрывают заглушками. Массу трубок с углем определяют методом взвешивания на одном плече по ГОСТ 13703—68;

всю систему продуть гелием до насыщения активированного угля. Уголь считается насыщенным гелием, если случайное отклонение результата наблюдений не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ г при трех взвешиваниях;

микродозатор переключить в положение «набор пробы». Четыреххлористый углерод из напорной склянки поступает в микродозатор и заполняет дозирующий объем;

микродозатор переключить в положение «дозирование». Газноситель вымывает четыреххлористый углерод в первую трубку с активированным углем, вторая трубка служит для контроля полноты поглощения. Продолжительность вымывания четыреххлористого углерода зависит от его количества, а следовательно, от дозирующего объема.

Рекомендуемая продолжительность взвешивания четыреххлористого углерода в зависимости от объема дозирования следующая:

Объем дозирования, мм³	Продолжительность вымывания CCl_4, мин
20	120
5	20
0,5	10

трубки, заполненные четыреххлористым углеродом, взвесить на аналитических весах ВМ-20-М;

количество поглощенного четыреххлористого углерода определить по разнице масс первой трубки до и после поглощения. Масса второй трубки должна оставаться постоянной (случайное отклонение результата наблюдений не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}$ г).

Операции, описанные в пункте п. 3.2.3, следует повторять не менее 10 раз.

3.3.4. Значения дозирующего объема вычисляют по формуле

$$\overline{V} = \frac{\overline{m}}{N\rho^t_{CCl_4}},$$

где $\overline{m}$ — среднее значение массы четыреххлористого углерода; $\rho^t_{CCl_4}$ — плотность четыреххлористого углерода при температуре дозирования; N — число накоплений.

3.4. Определение действительного объема дозирования образцовых микрошприцев весовым методом.

3.4.1. На микрошприцы устанавливают упоры для точного установления аттестуемого объема пробы *.

3.4.2. Объемы дозы устанавливают с помощью упоров равными 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 полного объема шприца.

3.4.3. Вносят дозу *n*-ксилола, отобранную шприцем в приготовленную емкость. Количество отборов зависит от аттестуемой дозы:

Доза, мм³	Количество отборов
1	10
0,8	10
0,6	20
0,4	20
0,2	20

3.4.4. Взвесить емкость с *n*-ксилолом в соответствии с ГОСТ 13703–68 (метод взвешивания на одном плече).

3.4.5. Массу отобранного шприцем *n*-ксилола определяют по разности массы емкости до и после отбора проб.

3.4.6. Массу измеряют не менее 10 раз.

3.4.7. Результаты наблюдений вносят в таблицу. При этом вычисляют среднее арифметическое результатов наблюдений и объем дозы микродозатора с учетом числа наборов

$$\overline{V} = \frac{\overline{m}}{N\rho^t},$$

где $\overline{m}$ — среднее значение массы; ρ^t — плотность рабочего вещества при температуре t; N — число накоплений.

3.5. Суммарную погрешность результата измерения объема вычисляют следующим образом;

определяют оценку относительного среднего квадратического отклонения (СКО) результата измерения массы

$$S_{\overline{m}_{\text{отн}}} = \frac{1}{\overline{m}} \sqrt{\frac{\Sigma(\overline{m}-m_i)^2}{n(n-1)}},$$

где n — число наблюдений; m_i — масса рабочего вещества в i-м наблюдении;

определяют границу неисключенной систематической погрешности результата измерения $\Theta = \frac{\delta_\rho}{\rho^t}$,

где ρ^t — значение плотности рабочего вещества при температуре t; δ_ρ — погрешность значения плотности рабочего вещества (находят по справочным данным с учетом температурной погрешности опыта);

определяют отношение $\Theta / S_{\overline{m}_{\text{отн}}}$.

* Порядок аттестации сохраняется для шприцев без упоров.

Если $\Theta/S_{\bar{m}_{\text{отн}}} \leqslant 0{,}8$, то неисключенной систематической погрешностью можно пренебречь. Погрешность результата в этом случае характеризуют только случайной погрешностью. Доверительные границы погрешности результата определяют по уравнению.

$$\delta_{\bar{y}} = \pm (t_q) m \cdot S_{\bar{m}_{\text{отн}}}),$$

где t_q — процентный квантиль распределения случайной погрешности результата измерения; $S_{\bar{m}_{\text{отн}}}$ — оценка СКО результата измерения.

Если $\Theta/S_{\bar{m}_{\text{отн}}} \geqslant 8$, то случайными погрешностями можно пренебречь. Погрешность результата характеризуется неисключенной систематической погрешностью. Если $8 \geqslant \Theta/S_{\bar{m}_{\text{отн}}} \geqslant 0{,}8$, то учитывают как случайные, так и систематические погрешности. В этом случае доверительные границы погрешности результата измерения вычисляют по формуле

$$\delta_{\Sigma} = \pm (t_q)_{\Sigma} S_{\Sigma},$$

где $(t_q)_{\Sigma}$ — коэффициент функции распределения композиции случайной и неисключенной систематических составляющих доверительной вероятности P;

S_{Σ} — оценка суммарного СКО результата измерения;

$$(t_q)_{\Sigma} = \frac{t_q S_{\bar{m}_{\text{отн}}} + \Theta}{S_{\bar{m}_{\text{отн}}} + S_{\Theta}},$$

где $S_{\Theta} = \sqrt{\Theta^2/3}$.

Суммарное СКО результата измерения оценивают по зависимости

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S^{-2}_{m_{\text{отн}}} + \frac{\Theta^2}{3}}.$$

3.6. Определение действительного значения объема дозирования рабочих дозаторов методом сравнения на хроматографе.

3.6.1. Действительное значение дозирующего объема рабочих дозаторов определяют сравнением его с образцовым дозатором на хроматографе. Образцовый дозатор аттестуют в соответствии с пп. 3.3 и 3.4 настоящей методики. Образцовый и рабочий дозаторы должны работать в одинаковых условиях.

3.6.2. Сравнение можно проводить на хроматографе с детектором ионизации в пламени или с детектором по теплопроводности. Режим работы приборов выбирают по ТУ на данный прибор.

3.6.3. В зависимости от постоянства чувствительности прибора для сравнения дозирующих объемов используют либо смеси произвольного состава, либо аттестованные чистые газы и жидкости, или аттестованные газовые смеси.

3.6.4. Если при сравнении дозирующих объемов значения выходных сигналов находятся в линейном диапазоне, то для аттестации применяют чистый газ или жидкость, или смесь произвольного состава. В этом случае неизвестный дозирующий объем вычисляют их соотношения

$$\frac{\overline{V}_i}{V_0} = \frac{\overline{A}_i}{\overline{A}_0},$$

где V_0 и $\overline{V}_i$ — значения дозирующих объемов образцового и аттестуемого дозаторов; $\overline{A}_0$ и $\overline{A}_i$ — средние значения соответствующих выходных сигналов (площади или высоты пиков) хроматографа.

3.6.5. Чтобы исключить влияние нелинейности при сравнении дозирующих объемов газовых дозаторов, отличающихся на порядок и более, следует использовать аттестованные газовые смеси или аттестованный чистый газ и аттестованную газовую смесь.

Зависимость между дозирующими объемами определяют по соотношению

$$\frac{V_0 N_1}{\overline{V}_i N_2} = \frac{\overline{A}_0}{\overline{A}_i},$$

где N_1, N_2 — мольная доля основного компонента в смесях 1 и 2.

3.6.6. Погрешность измерения дозирующего объема микродозаторов вычисляют следующим образом:

определяют оценку относительного СКО результата измерения площади пика (высоты) для образцового и рабочего дозаторов соответственно

$$S_{\overline{A}_0} = \frac{1}{\overline{A}_0}\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}(\overline{A}_0 - A_{0j})^2}{n(n-1)}};$$

$$S_{\overline{A}_i} = \frac{1}{\overline{A}_i}\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}(\overline{A}_i - A_{ij})^2}{n(n-1)}};$$

где $\overline{A}_0$ и $\overline{A}_i$ — средние значения выходных сигналов при дозировании образцовыми и рабочими дозаторами; n — число дозирований;

определяют оценку СКО результата измерения дозирующего объема

$$S_{\overline{V}_{i\text{отн}}} = \sqrt{S^2_{\overline{A}_0} + S^2_{\overline{A}_i}};$$

определяют границы неисключенной систематической погрешности Θ результата измерения.

При аттестации дозирующих объемов одного порядка (п. 3.6.4) $\Theta = \Theta_1$, где Θ_1 — неисключенная систематическая погрешность аттестации образцового микродозатора; при аттестации дозирующих объемов, отличающихся на порядок и более (п. 3.6.5):

$\Theta = K\sqrt{\Theta_1^2+\Theta_2^2+\Theta_3^2}$, где Θ_1; Θ_2; Θ_3 — границы неисключенных систематических погрешностей аттестации микродозатора и смесей состава N_1 и N_2 соответственно; K — коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. Так как число суммируемых погрешностей менее 4, то K определяют по графику зависимости $K=f(m, l)$ (см. ГОСТ 8.207—76);

определяют отношение $\Theta/S_{\bar{V}_{\text{отн}}}$

Дальнейший расчет выполняют в соответствии с п. 3.5.

3.6.7. Результат измерения дозирующего объема представляют в виде

$$\bar{V} \pm \Delta, P,$$

где $\Delta = \delta \bar{V}$; P — доверительная вероятность.

4. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АТТЕСТАЦИИ МИКРОДОЗАТОРОВ

На аттестованные микродозаторы выдается свидетельство (см. приложение), в котором указывают значение дозирующего объема и погрешность аттестации дозирующего объема.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

СВИДЕТЕЛЬСТВО О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ
(форма)

_____
(наименование организации, выдавшей свидетельство)

СВИДЕТЕЛЬСТВО №_____

о метрологической аттестации

_____
(наименование средства измерений)

_____
(заводское обозначение и номер средства измерений)

Дата выпуска _____198 _____ г.

Назначение _____
(краткая характеристика объекта, для которого предназначено средство измерений, наименование измеряемых физических величин)

Краткие метрологические характеристики _____

_____
(пределы измерений и пределы допускаемых погрешностей)

Условия эксплуатации _____

Результаты аттестации:

№ п/п.	Метрологические характеристики	Полученные значения метрологических характеристик	Оценка точности (погрешности) определения метрологических характеристик
1	2	3	4

По результатам метрологической аттестации (протокол № _____ от _____) средство измерений допускается к применению в качестве _____ _____ средства измерений.
(образцовое, рабочее)

МЕТОДИКА

аттестации дозирующих объемов микродозаторов
МИ 206—80

Редактор *Н. А. Еськова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Е. И. Морозова*

Сдано в наб. 01.09.80 Подп. к печ. 21.11.80 Т—18592 Формат 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 2 Гарнитура литературная Печать высокая 0,75 п. л. 0,61 уч.-изд. л. Тир. 3000 Заказ № 2718 Цена 5коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru