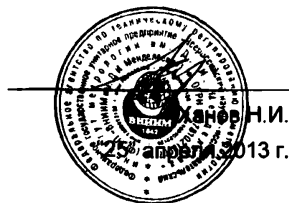


УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»



**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**

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 $\pm 0,5 \%$);

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

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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха не более 80%;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа;
- напряжение сети питания $(220 \pm 22) \text{ В}$;

- 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 проделявают 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 $C_0 = 0,000$, $C_1 = 1,000$, $J_1 = 1,000$ (устанавливают курсор на выбранный пункт, нажимают «F3», набирают необходимое число и вводят его в память нажатием «Ent»). Если какие-либо (любые!) значения C_1 и J_1 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 ничего¹.

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 , %):

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

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 $\pm 2\%$.

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/дм³, 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 $C_0 = 0,000$, $C_1 = 1,000$, $C_2 = 5,000$, $C_3 = 25,00$ (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/дм³, 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/дм³, 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/дм³)

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

где C - действительное значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм³;

X_i - измеренное i -ое значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм³;

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/дм³) по формуле:

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

где C - действительное значение массовой концентрации фенола в растворе, мг/дм³.

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}_ϕ , мг/дм³) и среднее квадратическое отклонение (S_ϕ , мг/дм³) зарегистрированных результатов измерений:

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

$$S_\phi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{\phi,i} - \bar{X}_\phi)^2}{n-1}} \quad (5)$$

где $X_{\phi,i}$ - измеренное i -ое значение массовой концентрации фенола в фоновом растворе, мг/дм³;

n - число измерений.

6.5.3 За предел обнаружения фенола в воде (C_{min} , мг/дм³) принимают значение, равное $3S_\phi$, где S_ϕ - среднее квадратическое отклонение, вычисленное по формуле (5).

Примечание - При S_ϕ менее 0,0003 мг/дм³ принимают, что $C_{min} = 0,001$ мг/дм³.

6.5.4 Анализатор считают прошедшим поверку, если предел обнаружения фенола не превышает 0,005 мг/дм³.

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 (P = 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/дм³ не более суток.

Приготовление растворов производят при температуре окружающего воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, причем изменение температуры за все время работы не должно превышать $0,5^\circ\text{C}$.

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

$$C_j = \frac{C_i \cdot V_i}{V_j}, \quad (\text{A.1})$$

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.

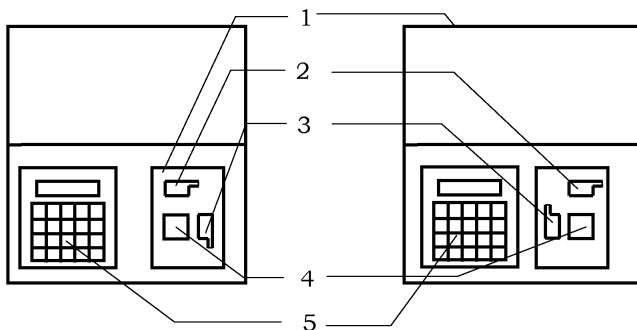


Рисунок Б.1 - Схема кюветного отделения анализаторов

«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

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

где X_{\min} - наименьшее значение в группе;

X_{\max} - наибольшее значение в группе;

\bar{X} - среднеарифметическое значений, входящих в группу;

S - среднеквадратическое отклонение значений, входящих в группу.

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

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}; \quad (\text{B.2})$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (\text{B.3})$$

где X_i - i -ый результат измерений.

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

Если большее из значений G_1 и G_2 не превосходит G_T , 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_T , 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/дм³

№	С, мг/дм ³	Результаты измерений, мг/дм ³					$ X_w - C $, мг/дм ³	$\Delta_{0,61}$, 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 С.								

4. Предел обнаружения фенола в воде _____ мг/дм³.

5. Определение абсолютной погрешности измерений коэффициента направленного пропускания, %

№	$T_{o,1}$ %	Результаты измерений, %					$ T_w - T_o $, %	$\Delta_{0,T}$, %
1								2,0
2								2,0
3								2,0
4								2,0
5								2,0
Примечание - T_w - значение, максимально отклоняющееся от T_o .								

Заключение

На основании результатов поверки выдано свидетельство о поверке

№ _____ от _____

или извещение о непригодности № _____ от _____

Причина забракования _____

Поверитель _____