

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор ФГУП
«ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

А.Н.Пронин

«20» ноября 2022 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Анализаторы общего азота и общего углерода лабораторные универсальные

АЛМАЗ

Методика поверки

МП-242-2508-2022

Руководитель НИО

Государственных эталонов в области
физико-химических измерений

ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

А.В.Колобова

Ст.научный сотрудник

ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

М.А.Мешалкин

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to M.A. Meshalkin.

С. Петербург
2022 г.

1. Общие положения

Настоящая методика распространяется на анализаторы общего азота и общего углерода лабораторные универсальные АЛМАЗ (далее по тексту – анализаторы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки до ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Анализаторы АЛМАЗ изготавливаются в трех модификациях: АЛМАЗ N, АЛМАЗ С, АЛМАЗ NC.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого анализатора к государственному первичному эталону ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии выполняются путем реализации на анализаторе методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к ГЭТ 176-2019 ГПЭ по 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 февраля 2021 г. № 148.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки: косвенное измерение поверяемым СИ значений массовой доли элементов, входящих в вещества, массовая доля (массовая концентрация) которых воспроизводится стандартными образцами.

2 Перечень операций поверки

2.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Проведение операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
Внешний осмотр	Да	Да	7
Подготовка к поверке и опробование	Да	Да	8
Проверка программного обеспечения	Да	Да	9
Определение метрологических характеристик	Да	Да	10
Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям	Да	Да	11

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие условия:

-температура окружающей среды, °С	от 18 до 28
-относительная влажность %, не более	75
-атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1. Поверка анализаторов должна проводиться юридическими лицами или индивидуальными предпринимателями, аккредитованными на право оказания услуг в области обеспечения единства измерений, в установленном действующим законодательством порядке.

4.2. К проведению поверки допускаются лица, допущенные к выполнению поверки по данному виду измерений, изучившие методику поверки и руководство по эксплуатации анализаторов, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке.

4.3 При выполнении операций поверки допускается участие оператора, обслуживающего анализатор, который под контролем поверителя участвует в подготовке анализатора а к поверке в соответствии с п. 8 и при выполнении измерений по п. 10 настоящей методики поверки.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

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

Таблица 2 – Перечень средств поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 10 Определение метрологических характеристик	Массовая концентрация азота в растворе хлорида аммония от 0,5 до 5 мг/см ³ , относительная погрешность не более $\pm 3,0$ %. Массовая доля бифталата калия не менее 99,8 %, абсолютная погрешность не более $\pm 0,5$ %.	СО массовой концентрации азота в растворе хлорида аммония ГСО 7864-2000 (для АЛМАЗ NC и АЛМАЗ N); СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) ГСО 2216-81 (для АЛМАЗ NC и АЛМАЗ С).
п.8 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании)	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 до +30 °С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне не более 90 %. Средства измерений атмосферного давления в диапазоне не менее от 84 до 106,7 кПа	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 53505-13) Прибор комбинированный ТКА-ПКМ(20), (рег. номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 24248-09); - барометр-анероид БАММ-1 (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 5738-76).
п.8. Приготовление поверочных растворов	Колбы наливные 2-го класса точности. Пипетки мерные 2-го класса точности или дозаторы пипеточные одноканальные с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более $\pm 2\%$ Средства измерений массы, диапазон измерения от 0,010 до 50 г, абсолютная погрешность не более $\pm 0,0005$ г (для АЛМАЗ NC и АЛМАЗ С).	Колбы мерные наливные 2-250-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770-74 2-го класса точности. Пипетка мерная 2-1-2-2 ГОСТ 29228-91 2-го класса точности, либо дозаторы пипеточные (рег. номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 86493-22) Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 (рег. номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 72358-18)

5.2. Допускается использовать при поверке другие средства измерений и стандартные образцы утвержденного типа, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 2.

5.3. Все средства измерений, используемые при поверке, должны быть поверены, а ГСО – иметь действующие паспорта.

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1. Требования безопасности должны соответствовать правилам и нормам, изложенным в руководстве по эксплуатации анализаторов АЛМАЗ.

6.2. При проведении операций по поверке следует руководствоваться действующими на предприятии правилами и нормами, регламентированными инструкциями по безопасности труда для подразделений, где установлено поверяемое СИ.

7 Внешний осмотр средства измерений

7.1. При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- соответствие внешнего вида анализатора описанию типа СИ;
- наличие знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа СИ;
- наличие маркировки, подтверждающей тип и идентифицирующей анализатор;
- отсутствие на наружных поверхностях анализатора повреждений и дефектов, влияющих на его работоспособность;
- отсутствие ослаблений элементов конструкции;
- надежность крепления соединительных элементов, кабелей.

7.2. В случае обнаружения дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения поверки и (или) на результаты поверки, они должны быть устранены до начала поверки.

7.3. Анализатор считают выдержавшими внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

8 Подготовка к поверке и опробование анализатора

8.1 Перед проведением поверки следует выполнить следующие подготовительные работы:

- выдержать анализаторы в помещении, в котором проводится поверка, в течение не менее 8 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями эксплуатационной документами на них;
- подготовить поверяемый анализатор к работе в соответствии с требованиями Руководства по эксплуатации ЛШЮГ.413411.031 РЭ (п.п. 2.3, 2.5);
- подготовить контрольные растворы в соответствии с Приложением Б, указанные в таблице 3.
- по достижению статуса готовности прибора «ГОТОВ», но не ранее чем через час после включения печи, произвести не менее трех анализов (по два определения (инъекции) на один анализ) холостой пробы (воды);

8.2. Проверить выполнение условий пунктов 3, 4, 5, 6 настоящей методики поверки и занести в протокол поверки условия проведения поверки (температура окружающей среды, относительная влажность воздуха).

8.3 Опробование проводится в автоматическом режиме после включения питания. В случае успешного прохождения тестирования на дисплее, в нижней части главного окна

программы Алмаз, должна появиться индикация основных параметров работы анализатора и, по выходу печи на рабочую температуру, статус готовности прибора «ГОТОВ».

Таблица 3. Контрольные растворы

Модификация	№ раствора	Массовая концентрация, мг/дм ³	
		Углерод общий	Азот общий
АЛМАЗ NC	1	10	1
	2	1	0,1
АЛМАЗ N	1	-	1
	2	-	0,1
АЛМАЗ С	1	10	-
	2	1	-

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

Проверка программного обеспечения (ПО) анализаторов проводится путем установления соответствия ПО анализаторов, представленных на поверку, тому ПО, которое было зафиксировано (внесено в банк данных) при испытаниях в целях утверждения типа.

Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

Окно с номерами версий встроенного ПО и автономного ПО выводится на дисплей с помощью клика указателем мыши по пункту меню О программе. Номера версий встроенного ПО и автономного ПО выводятся во всплывающем окне.

Таблица 4. Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
	Встроенное ПО	Автономное ПО
Идентификационное наименование ПО	-	Алмаз
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже 2.0.21	Не ниже 2.2.10
Цифровой идентификатор ПО	-	-
Примечание: Версия автономного и встроенного ПО может иметь дополнительные цифровые или буквенные суффиксы		

9.2. Анализатор считается выдержавшим поверку по п. 9, если версия ПО соответствует указанной в таблице 4.

10 Определение метрологических характеристик анализатора

Все пункты, приведенные ниже, применяются ко всем показателям: общий азот и общий углерод для АЛМАЗ NC, либо только к показателю общий азот/общий углерод для АЛМАЗ N/АЛМАЗ С соответственно. Для АЛМАЗ NC определение метрологических характеристик производится одновременно по обоим показателям.

10.1. Определение предела обнаружения

10.1.1. При определении предела обнаружения используются растворы 1 и 2, растворы приготавливают согласно Приложению А при подготовке к поверке.

10.1.2. В ПО Алмаз, в меню, выбирают пункт Инструменты → Определение метрологических характеристик → Полная проверка. В таблицу анализов добавится метод Определение МХ. Строку таблицы анализов с методом Определение МХ выделяют и кликают кнопку «Показать».

Откроется окно анализов метода Определение МХ с двумя таблицами определений для растворов №2 и 1, и графиками.

10.1.3. Производят десять определений (инжекций) раствора №2.

10.1.4. Проверяют правильность разметки полученных аналитических пиков, при необходимости производят переразметку пиков вручную.

10.1.5. ПО анализатора автоматически рассчитывает среднее арифметическое значение измеренных площадей аналитических пиков S_{CA} по формуле:

$$S_{CA} = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{N},$$

где: N – количество определений раствора, S_i – измеренная площадь аналитического пика i определения.

10.1.6. ПО анализатора автоматически рассчитывает СКО σ полученных площадей аналитических пиков по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_i - S_{CA})^2}{N - 1}}$$

10.1.7. Для каждой строки таблицы ПО анализатора автоматически рассчитывает статистику Граббса G по формуле:

$$G = \frac{|S_i - S_{CA}|}{\sigma}$$

10.1.8. ПО анализатора автоматически оценивает результаты измерений площадей S_i на выбросы по критерию Граббса:

а) если $G_{T_{1\%}} \geq G > G_{T_{5\%}}$ то результат измерения S_i признается квазивыбросом, строка таблицы определений с результатом S_i подсвечивается желтым цветом;

б) если $G > G_{T_{1\%}}$ то результат измерения S_i признается выбросом, строка таблицы определений с результатом S_i подсвечивается оранжевым цветом;

в) если $G \leq G_{T_{5\%}}$ то результат измерения S_i признается корректным.

Критические значения $G_{T_{5\%}}$ и $G_{T_{1\%}}$ для критерия Граббса приведены в приложении Б.

10.1.9. Проверяют правильность разметки полученных аналитических пиков для подсвеченных строк таблицы определений, если таковые имеются, при необходимости производят переразметку пиков вручную.

10.1.10. Принимают решение об исключении из расчета подсвеченных строк, если таковые имеются. Строки, подсвеченные оранжевым цветом, исключают из расчета.

10.1.11. При исключении из расчета/включении в расчет строк таблицы определений, либо изменении результата измерений площади аналитического пика, параметры S_{CA} и σ автоматически пересчитываются, также производится пересчет статистики Граббса, приведенной в п.0 – 10.1.8.

10.1.12. Количество исключенных из расчета строк таблицы определений должно быть не более двух.

10.1.13. В случае не выполнения критерия, описанного в п.012 - поверку прекращают, результаты поверки оформляют извещением о непригодности.

10.1.14. Производят десять определений (инжекций) раствора №1. Полученные данные автоматически заносятся во вторую таблицу определений.

10.1.15 Следуют пунктам 10.1.4 – 10.1.13.

ПО анализатора автоматически рассчитывает предел обнаружения C_{min} по следующей формуле:

$$C_{min} = 3 \cdot \sigma_{\text{раствора 2}} \cdot \frac{C_{\text{раствора 1}} - C_{\text{раствора 2}}}{S_{CA \text{ раствора 1}} - S_{CA \text{ раствора 2}}},$$

где $C_{\text{раствора 1}}$ и $C_{\text{раствора 2}}$ – массовые концентрации общего углерода или общего азота (в зависимости от показателя – общий углерод или общий азот) в растворах №1 и №2 соответственно, в мг/дм³ (таблица 3); $\sigma_{\text{раствора 2}}$ – СКО площадей аналитических пиков, полученное при анализе раствора №2; $S_{CA \text{ раствора 1}}$ и $S_{CA \text{ раствора 2}}$ – среднее арифметическое значение площадей аналитических пиков, полученное при анализе растворов №1 и №2 соответственно; C_{min} предел обнаружения, в мг/ дм³.

10.2. Определение относительного СКО

10.2.1. При определении относительного СКО используют результаты анализа раствора №1, полученные в п. 10.1.15.

10.2.2. ПО анализатора автоматически рассчитывает относительное СКО (ОСКО) σ_o полученных площадей аналитических пиков по формуле:

$$\sigma_o = 100\% \cdot \frac{1}{S_{CA}} \cdot \sigma$$

11. Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

Анализаторы соответствует метрологическим требованиям, указанным в его описании типа и результаты поверки считаются положительными, если выполняются условия, указанные в таблице 5

Таблица 5. Предельные допускаемые значения предела обнаружения и относительного СКО

Наименование характеристики	Значение
Предел обнаружения общего углерода, мг/дм ³ , не более	0,3
Предел обнаружения общего азота, мг/дм ³ , не более	0,03
Относительное СКО выходного сигнала (площади пика общего углерода), %, не более	2,0
Относительное СКО для выходного сигнала (площади пика общего азота), %, не более	2,0

12 Оформление результатов поверки

12.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

12.2. Сведения о результатах поверки СИ передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации.

12.3. При положительных результатах поверки по заявлению заказчика оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие анализатора обязательным требованиям к средствам измерений в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации, к которому прилагают протокол поверки. Нанесение знака поверки на анализатор не предусмотрено.

12.4. При отрицательных результатах поверки анализатор к применению не допускают, по заявлению заказчика выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Методика приготовления контрольных растворов для проверки метрологических характеристик анализаторов общего азота и общего углерода "АЛМАЗ"

Методика устанавливает процедуру приготовления контрольных растворов состава водных растворов общего азота и общего углерода, предназначенных для определения метрологических характеристик анализаторов АЛМАЗ, изготавливаемых по техническим условиям ЛШЮГ 413411.031 ТУ.

1. Метрологические характеристики контрольных растворов:

-массовые концентрации общего углерода в АР №1: $C_{Oy1} = 10 \text{ мг/дм}^3$; $C_{Oy2} = 1 \text{ мг/дм}^3$;

-относительная погрешность концентрации общего углерода, %, не более: ± 3 .

-массовые концентрации общего азота в АР №2: $C_{OA1} = 1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{OA2} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$;

-относительная погрешность концентрации общего азота в АР, %, не более: ± 3 .

2. Для приготовления контрольных растворов следует применять:

-ГСО 7864-2000 СО массовой концентрации азота в растворе хлорида аммония (для АЛМАЗ NC/N);

-ГСО 2216-81 СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) (для АЛМАЗ NC/C).

-колбы мерные наливные 2-250-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770-74;

-пипетка мерная 2-1-2-2 ГОСТ 29228-91 2-го класса точности, либо дозатор пипеточный одноканальный с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более 2% (для АЛМАЗ NC/N);

-термометр ртутный по ГОСТ 28498-90;

-дистиллированную воду по ГОСТ Р 58144- 2018 или более высокого качества (далее – вода);

-весы аналитические, диапазон измерения 0,010 – 50 г, абсолютная погрешность измерения не более 0,0005 г (для АЛМАЗ NC/N).

3. Для анализаторов модификации АЛМАЗ NC следует приготовить контрольные растворы с использованием двух ГСО в каждом растворе: ГСО 7864-2000 и ГСО 2216-81. Для анализаторов модификации АЛМАЗ N следует использовать только ГСО 7864-2000. Для анализаторов модификации АЛМАЗ С следует использовать только ГСО 2216-81. Для приготовления растворов следует:

3.1. Приготовить основной раствор с массовыми концентрациями $C_{Oy} = 100 \text{ мг/дм}^3$ и $C_{OA} = 10 \text{ мг/дм}^3$, для этого:

-в мерную колбу объемом 250 см^3 , наполовину заполненную водой, с помощью пипетки или дозатора добавить $2,5 \text{ см}^3$ ГСО 7864-2000.

-добавить в колбу навеску ГСО 2216-81 массой 53,1 мг.

-добавить в мерную колбу воду до метки и тщательно перемешать раствор.

3.2. Для получения раствора №1 с массовыми концентрациями $C_{Oy} = 10 \text{ мг/дм}^3$ $C_{OA} = 1 \text{ мг/дм}^3$ следует:

- мерную колбу объемом $0,250 \text{ см}^3$, наполовину заполненную водой, с помощью мерной колбы объемом 25 см^3 , добавить 25 см^3 основного раствора, полученного в п.3.1

-добавить в мерную колбу воду до метки и тщательно перемешать раствор.

3.3. Для получения раствора №2 с массовыми концентрациями $C_{Oy} = 1 \text{ мг/дм}^3$ $C_{OA} =$

0,1 мг/дм³ следует:

- в мерную колбу объемом 0,250 см³, наполовину заполненную водой, с помощью мерной колбы объемом 25 см³, добавить 25 см³ раствора №1, полученного в п.3.2
- добавить в мерную колбу воду до метки и тщательно перемешать раствор.

4. Относительная погрешность действительного значения массовых концентраций общего азота, общего углерода и неорганического углерода в приготовленных растворах – не более $\pm 3,0$ %.

5. Растворы рекомендуется использовать в день приготовления.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Таблица Б1 - Критические значения для критерия Граббса

Кол-во определений, участвующих в расчете	$G_{T_{1\%}}$	$G_{T_{5\%}}$
8	2,274	2,126
9	2,387	2,215
10	2,482	2,29