

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ"
(ФГБУ "ВНИИМС")**

СОГЛАСОВАНО

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ "ВНИИМС"**


_____ **А.Е. Коломин**
" 19 " апреля 2023 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

**Анализаторы общего углерода ТОС-L
модели ТОС-L_{CSH}, ТОС-L_{CPH}, ТОС-L_{CSN}, ТОС-L_{CPN}**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 205-26-2023

**г. Москва
2023 г.**

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на анализаторы общего углерода ТОС-L модели ТОС-L_{CSH}, ТОС-L_{CPH}, ТОС-L_{CSN}, ТОС-L_{CPN} (далее – анализаторы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Методика обеспечивает прослеживаемость СИ к ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 в соответствии с Государственной поверочной схемой (далее - ГПС) для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной Приказом Росстандарта № 148 от 19.02.2021 г., и воспроизводимой с помощью Государственных стандартных образцов (ГСО) или рабочих эталонов, соответствующих указанной ГПС.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – косвенное измерение поверяемым средством величины, воспроизводимой стандартным образцом.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательное проведение операции при проведении поверки	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	7	Да	Да
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8	Да	Да
– определение предела детектирования	8.2.1	Да	Да
Проверка программного обеспечения	9	Да	Да
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10		
- определение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений	10.1 - 10.3	Да	Да ¹⁾
- подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10.4	Да	Да
- определение показателей точности результатов измерений	10.6	Нет	Да ²⁾
Оформление результатов поверки	11	Да	Да
Примечания.			
¹⁾ При отсутствии НД на методики измерений (МИ), утвержденных в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-2009.			
²⁾ При наличии НД на МИ.			

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- | | |
|---|---------------------------------|
| – температура окружающего воздуха, °С | 20 ± 5 |
| – атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) | от 84 до 106
(от 630 до 795) |
| – относительная влажность воздуха, % | 65 ± 15 |

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению операций поверки допускаются сотрудники юридического лица или индивидуальные предприниматели, аккредитованные в соответствии с Федеральным Законом РФ от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ на проведение поверки средств измерений.

4.2 Специалист, осуществляющий поверку, должен изучить настоящую методику поверки, ознакомиться с эксплуатационной документацией (далее – ЭД) на поверяемое средство измерений.

4.3 Допускается выполнение при поверке технических операций персоналом, обслуживающим средство измерений или сервис-инженером.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

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

Таблица 2 - Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
7 - 9	<p>Диапазоны измерений:</p> <ul style="list-style-type: none"> - температуры от 0 °С до +50 °С, абс. погрешность не более ±0,5 °С; - относительной влажности - от 10 % до 85 %, абс. погрешность не более ±3 %; - атмосферного давления - от 80 до 106 кПа, абс. погрешность не более ±3 кПа 	<p>Прибор комбинированный Testo 608-N1 (рег. № 53505-13)</p> <p>Барометр-анероид БАММ-1 (рег. № 5738-76)</p>
10	Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда с массовой долей 99,989 %	ГСО 2216-81
	Контрольный раствор с массовой концентрацией общего углерода 1,0 г/дм ³ (Приложение 1)	-
	Вспомогательные средства	
	- колбы мерные наливные 2-1000-2, 2-100-2, ГОСТ 1770-74;	
	- пипетка с одной отметкой 2-2-1, ГОСТ 29169-91;	
	- пипетка градуированная 2-1-2-5, ГОСТ 29227-92;	
	- весы специального класса точности, НПВ не более 250 г, ГОСТ OIML R 76-1-2011;	
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 ¹⁾ , дополнительно очищенная от CO ₂ .		
¹⁾ Может применяться очищенная вода с проводимостью не выше 5·10 ⁻⁴ См/м.		

5.2 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и поверенные средства измерений, стандартные образцы с действующими паспортами, реактивы и вспомогательные средства, удовлетворяющие метрологическим и техническим требованиям, указанным в таблице, и обеспечивающие определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений для поверки должны быть утвержденного типа, поверены и соответствовать требованиям методики поверки. Стандартные образцы, используемые при поверке, должны быть утвержденного типа и соответствовать требованиям методики поверки и иметь действующие паспорта.

5.4 При определении показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, применяют указанные в НД средства (эталон, стандартные образцы, средства измерений, вспомогательные средства, реактивы и материалы).

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

- правила безопасности, при работе с анализаторами и средствами поверки в соответствии с соответствующими разделами РЭ или инструкциями по применению (включая требования к заземлению);
- правила безопасности, действующие на месте поверки (на территории промышленного объекта (при поверке на месте эксплуатации) или в лаборатории);
- правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденным Министерством труда и социальной защиты от 15 декабря 2020 г. № 903н; правила пожарной безопасности, ГОСТ 12.1.004-91; «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 г. № 536.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность СИ;
- соответствие серийного номера;
- четкость всех надписей;
- наличие эксплуатационной документации;
- соответствие фактической маркировки СИ маркировке, указанной в эксплуатационной документации.

7.2 Анализатор считают выдержавшим проверку, если он соответствует всем требованиям, перечисленным в 7.1.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие работы:

- анализатор должен быть надежно заземлен;
- анализатор выдерживают в лабораторном помещении не менее 8 ч;
- анализатор подготавливают к работе согласно Руководству по эксплуатации;
- готовят очищенную от примеси CO₂ и органического углерода воду, допустимое остаточное содержание общего углерода в очищенной воде не должно превышать 50 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CSN} и ТОС-L_{CPN} и 5 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CSH} и ТОС-L_{CPH}.
- перед проведением поверки готовят контрольные растворы бифталата калия в воде в соответствии с приложением 1 к настоящей методике.
- промывают внутренние коммуникации анализатора, многократно повторяя процедуру измерений, используя вместо пробы очищенную воду.
- при необходимости регенерируют катализатор.

8.2 Опробование

8.2.1 Определение предела детектирования

8.2.2 Предел детектирования (C_{min}), мкг/дм³, определяют, дозируя в анализатор 50 мкл раствора 2 (см. Приложение 1) с последующим вычислением по формуле (1)

$$C_{min} = \frac{S_{min} \cdot V_{np} \cdot C_{np}}{S_{np} \cdot V_{max}} \cdot 10^3, \quad (1)$$

где S_{min} – минимально определяемая площадь пика, мВ·с (см. таблицу 3);

V_{np} – объем дозируемой пробы, мкл ($V_{np} = 50$);

C_{np} – массовая концентрация общего углерода в пробе, мг/дм³ ($C_{np} = 30$);

S_{np} – площадь пика пробы, мВ·с;

V_{max} – максимальный объем пробы, мкл (см. таблицу 3).

Таблица 3

	ТОС-L _{CSH} и ТОС-L _{CPH}	ТОС-L _{CSN} и ТОС-L _{CPN}
S_{min}	0,35	0,33
V_{max}	2000	150

8.2.3 Значение C_{min} не должно превышать 4 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CPH} и ТОС-L_{CSH} и 50 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CPN} и ТОС-L_{CSN}, т.е. площадь пика пробы должна быть не менее 66 мВ·с.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Проверку идентификационных данных выполняют, проверяя соответствие версии ПО анализатора версии ПО, указанной в описании типа, при включении анализатора.

Идентификационные данные ПО должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Встроенное ПО	
Идентификационное наименование ПО	ТОС-L CSN ТОС-L CSH ТОС-L CPN ТОС-L CPH
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	1.00.00
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-
Внешнее ПО ТОС-Control L	
Идентификационное наименование ПО	ТОС-Control L
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	1.00
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-
Внешнее ПО LabSolutions TOC (LabSolutions)	
Идентификационное наименование ПО	LabSolutions TOC (LabSolutions)
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	1.0.0 ^{*)}
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-
Примечание:	
*) формат номера версии ПО предусматривает одно-, двух- или трехсимвольное цифровое обозначение после разделителя (точки).	

При опробовании проверяют соответствие идентификационных данных.

Для анализаторов со встроенным ПО: на мониторе ПК при включении анализатора должно высвечиваться:

- идентификационное наименование ТОС-L CSN (ТОС-L CSH) или ТОС-L CPN (ТОС-L CPH)

- номер версии ПО, не ниже: 1.00.00.

Для анализаторов с ПО ТОС-Control L: на мониторе ПК при включении анализатора должно высвечиваться

- идентификационное наименование ПО: ТОС-Control L;

- номер версии ПО, не ниже: 1.00.

Для анализаторов с ПО LabSolutions TOC (LabSolutions): на мониторе ПК при включении анализатора должно высвечиваться

- идентификационное наименование ПО: LabSolutions;

- номер версии ПО, не ниже: 1.0.0.

10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Определение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений

10.2 Значение СКО случайной составляющей погрешности измерений определяют, анализируя контрольные растворы бифталата калия, приготовленные в соответствии с Приложением 1 к настоящей методике. Массовая концентрация общего углерода в контрольных растворах, объем дозируемой пробы и формулы для расчета СКО приведены в таблице 5.

Анализ контрольных растворов проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации. Число измерений для каждого раствора (n) не менее 5.

10.3 Вычисляют значение СКО по формулам в таблице 5.

Таблица 5

Модель	Диапазон измерений массовой концентрации общего углерода	№ раствора	Массовая концентрация общего углерода в контрольном растворе (объем дозируемой пробы)	Формула для расчета СКО (приведенного или относительного)
ТОС-L _{CSH} ТОС-L _{CPH}	от 0 до 270 мг/дм ³	4	200 мкг/дм ³ (2000 мкл)	$s_{np} = \frac{100}{y_k} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$
	от 270 мкг/дм ³ до 30000 мг/дм ³	3	1 мг/дм ³ (408 мкл)	$s_r = \frac{100}{\bar{y}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$
ТОС-L _{CSN} ТОС-L _{CPN}	от 0 до 3300 мг/дм ³	3	1 мг/дм ³ (150 мкл)	$s_{np} = \frac{100}{y_k} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$
	от 3300 мкг/дм ³ до 30000 мг/дм ³	2	30 мг/дм ³ (50 мкл)	$s_r = \frac{100}{\bar{y}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$

где y_i, \bar{y} - i -тое и среднее арифметическое значения результатов измерений массовой концентрации общего углерода для каждого раствора, соответственно, мг/дм³;

y_k - значение верхнего предела диапазона измерений (270 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CSH} и ТОС-L_{CPH}, и 3300 мкг/дм³ для моделей ТОС-L_{CSN} и ТОС-L_{CPN}).

Полученные значения относительного и приведенного СКО не должны превышать 1,5 %.

10.4 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям
Результаты поверки считают удовлетворительными, если значения предела детектирования, относительного СКО выходного сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6

Наименование характеристики	Значение			
	Модель			
	ТОС-L _{CSH}	ТОС-L _{CPH}	ТОС-L _{CSN}	ТОС-L _{CPN}
Диапазон измерений массовой концентрации общего углерода, мг/дм ³	от 0 до 30000			
Предел допускаемого СКО случайной составляющей погрешности, %: приведенной к верхнему пределу диапазона измерений: в диапазоне от 0 до 270 мкг/дм ³ ; в диапазоне от 0 до 3300 мкг/дм ³ ;	1,5	-	-	1,5
относительной: в диапазоне от 270 мкг/дм ³ до 30000 мг/дм ³ ; в диапазоне от 3300 мкг/дм ³ до 30000 мг/дм ³ .	1,5	-	-	1,5
Предел детектирования, массовая концентрация общего углерода, мкг/дм ³	4			50

10.5 Результаты поверки считают положительными, если все операции поверки выполнены с положительным результатом. При получении отрицательного результата на каком-либо этапе поверки, поверку прекращают.

10.6 Определение показателей точности результатов измерений

При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в методике измерений.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Результаты поверки анализатора заносят в протокол произвольной формы.

11.2 Результаты поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

11.3 На анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

11.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник отдела ФГБУ "ВНИИМС"

Начальник сектора ФГБУ "ВНИИМС", к.х.н.

Научный сотрудник ФГБУ "ВНИИМС"




С.В. Вихрова

О.Л.Рутенберг

Е.Г. Оленина

Приложение 1
(обязательное)

Методика приготовления контрольных растворов бифталата калия

1 Общие указания

1.1 Готовят воду дистиллированную по ГОСТ Р 58144-2018, дополнительно очищенную от CO₂ по ГОСТ 4517-2016, или путем очитки дистиллированной воды с помощью системы очистки воды типа "Milli-Q Advantage A10" фирмы Millipore, США или аналогичных. Измеряют остаточное содержание общего углерода, которое должно соответствовать требованиям п. 8.1 настоящей методики.

1.2 Перед приготовлением контрольных растворов используемые реактивы, растворители, химическую посуду выдерживают в помещении, где будут готовить раствор, не менее 2 часов, посуду тщательно промывают с применением хромовой смеси, тщательно ополаскивают очищенной водой и высушивают.

1.3 Температура окружающего воздуха при приготовлении контрольных растворов плюс (20 ± 2) °С.

1.4 Готовят раствор 1 с массовой концентрацией общего углерода 1,0 г/дм³

1.4.1 В бюксе взвешивают (2,125 ± 0,005) г ГСО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) и количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 дм³. Добавляют до ¼ колбы очищенной воды комнатной температуры, перемешивают до полного растворения, доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают.

Хранят в емкостях с притертой пробкой в защищенном от света месте, длительность хранения не более 15 дней.

1.5 Приготовление контрольных растворов

Контрольные растворы готовят в день применения в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Приготовление контрольных растворов

Контрольный раствор	Массовая концентрация общего углерода	Исходный раствор	Объем исх. раствора, см ³	Объем готового раствора, см ³
Раствор 2	30 мг/дм ³	раствор 1	3	100
Раствор 3	1,0 мг/дм ³	раствор 1	1	1000
Раствор 4	200 мкг/дм ³	раствор 3	2	100

В мерную колбу в соответствии с таблицей 1 с помощью пипетки помещают исходный раствор, доводят до метки очищенной водой, тщательно перемешивают.