

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по инновациям
ФГУП «ВНИИОФИ»



И.С. Филимонов
«29» октября 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

**Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде
OilGuard 2W, OilGuard 2EX**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 045.Д4-20**

Главный метролог
ФГУП «ВНИИОФИ»

С.Н. Негода
«29» октября 2020 г.

Главный научный сотрудник
ФГУП «ВНИИОФИ»

В.Н. Крутиков
«29» октября 2020 г.

Москва
2020 г.

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы содержания нефтепродуктов в воде OilGuard 2W, OilGuard 2EX (далее по тексту – анализаторы), предназначенные для автоматического определения концентрации нефтепродуктов и других растворенных органических веществ в питьевых, сточных, природных, морских водах, в оборотной воде энергоустановок, в пластовых водах нефтедобычи в соответствии с аттестованными методиками измерений (при использовании в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений), и устанавливает порядок, методы и средства проведения первичной и периодической поверок. По итогам проведения поверки должна обеспечиваться прослеживаемость к ГЭТ 196-2015. Поверка анализаторов выполняется методом прямых измерений.

Интервал между поверками 1 год.

Метрологические характеристики анализаторов указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение характеристики	
	OilGuard 2W	OilGuard 2EX
Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других растворенных органических веществ, мг/л	от 0,001 до 3,0*	от 0,1 до 2,6**
Диапазон измерений интенсивности флуоресценции, ОЕФ	-	от 0 до 80
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов, %	± 5	
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения интенсивности флуоресценции, %	-	± 5
* Испытания проводились на стандартных образцах по концентрации масла турбинного марки Т-22.		
** Испытания проводились на стандартных образцах по концентрации хинина.		

2 Перечень операции поверки средства измерений

2.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции выполнения поверок

Наименование операций	Номер пункта НД по поверке	Обязательность выполнения операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр средства измерений	8.1	Да	Да
Опробование средства измерений	8.2	Да	Да
Проверка программного обеспечения средства измерений	8.3	Да	Да
Определение метрологических характеристик	8.4		

Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерения интенсивности флуоресценции для анализатора OilGuard 2EX	8.4.1	Да	Да
Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для анализатора OilGuard 2EX	8.4.2	Да	Да
Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для анализатора OilGuard 2W	8.4.3	Да	Да

2.2 При получении отрицательных результатов при проведении хотя бы одной операции поверка прекращается.

2.3 Поверку средства измерений осуществляют аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели.

3 Метрологические и технические требования к средствам поверки

3.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть применены средства, указанные в таблице 3.

Таблица 3 - Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки	Основные технические и (или) метрологические характеристики
8.4.1	Люминесцентный комплекс из состава Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196-2015)	Диапазон воспроизведения массовой концентрации способных к флуоресценции компонентов в жидких веществах от 10^{-8} до 99,99 г/дм ³ ; Диапазон воспроизведения интенсивности флуоресценции от 10^{-5} до 10^5 ОЕФ; Расширенная неопределенность при k=2 от 0,032 до 1,8 %.

8.4.2	Стандартный образец содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице ГСО 7117-94	Содержание нефтепродуктов в водорастворимой матрице от 0,005 до 5 мг; Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $CO \pm 1,3 \%$ (при $P=0,95$).
8.4.1 – 8.4.2	<ul style="list-style-type: none"> - Колбы мерные класса точности А (рег. № 74477-19); - Колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74; - Дозаторы механические одноканальные ВЮНІТ с варьируемым объемом дозирования (рег. № 36152-12); - Весы лабораторные Sartorius ME36S (рег. № 67764-17); класс точности специальный (1) по ГОСТ OIML R 76-1-2014 	<ul style="list-style-type: none"> - Номинальная вместимость 5000 мл; Пределы допускаемой абсолютной погрешности номинальной вместимости при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,20 \text{ мл}$. - Номинальная вместимость 100 см^3; Допустимая абсолютная погрешность $\pm 0,20 \text{ см}^3$. - Диапазон объемов дозирования от 5 до 50 мкл; Допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6 \%$; Диапазон объемов дозирования от 100 до 1000 мкл; Допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6 \%$; Диапазон объемов дозирования от 1000 до 10000 мкл; Допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 3,0$ до $\pm 0,6 \%$. - Максимальная загрузка – 31 г; минимальная нагрузка – 0,1 мг; Пределы допускаемой абсолютной погрешности весов при периодической поверке в интервале взвешивания от 0,1 мг до 5 г включительно - $\pm 0,05 \text{ мг}$.
8.4.1- 8.4.2	<p>Вспомогательное оборудование:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; - Кислота серная ч.д.а. по ГОСТ 4204-77 - Хинин по ГФ изд. XIV, том I, ОФС.1.3.0001.15 с чистотой 98 % 	<ul style="list-style-type: none"> - Удельная электрическая проводимость при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, не более $5 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$

3.2 Средства поверки, указанные в таблице 3, должны быть аттестованы (поверены) в установленном порядке. Допускается также применение других средств, не

приведенных в таблице 3, но обеспечивающих определение (контроль) метрологических характеристик поверяемых анализаторов с требуемой точностью.

4 Требования к специалистам, осуществляющих поверку

К проведению поверки допускают лиц, изучивших настоящую методику поверки и руководство по эксплуатации анализаторов, имеющих квалификационную группу не ниже III в соответствии с правилами по охране труда при эксплуатации электроустановок, указанных в приложении к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24.07.13 № 328н и прошедшие полный инструктаж по технике безопасности, прошедших обучение на право проведения поверки по требуемому виду измерений.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

5.1 При проведении поверки следует соблюдать требования, установленные ГОСТ Р 12.1.031-2010, ГОСТ 12.1.040-83, правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок, указанных в приложении к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24.07.13 № 328н. Оборудование, применяемое при поверке, должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.003-91. Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005-88 при температуре помещения, соответствующей условиям испытаний для легких физических работ.

5.2 Система электрического питания приборов должна быть защищена от колебаний и пиков сетевого напряжения, искровые генераторы не должны устанавливаться вблизи приборов.

5.3 Помещение, в котором проводится поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

6 Требования к условиям проведения поверки

6.1 При проведении поверки следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С (22 ± 2);
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 60.

6.2 Анализаторы не должны подвергаться прямому воздействию солнечных лучей. Не устанавливайте их около окна.

6.3 Рядом с анализаторами не должно быть источников тепла, таких как газовая горелка, электронагреватель, печь и т.п. Допускаемый перепад температуры в течение поверки – не более 2 °С.

Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр средства измерений

7.1.1 Внешним осмотром анализатора должно быть установлено:

- наличие маркировки, подтверждающей тип и заводской номер анализатора;
- соответствие комплектности анализатора требованиям нормативно-технической документации (руководство по эксплуатации и описание типа);
- отсутствие на наружных поверхностях анализатора повреждений, влияющих на его работоспособность;

7.1.2 Анализаторы считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если они соответствуют всем перечисленным выше требованиям.

7.2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

7.2.1 Подготовка к поверке

7.2.1.1 Перед выполнением поверки отключите анализатор от автоматической подачи анализируемой жидкости в проточную измерительную ячейку согласно руководству по эксплуатации анализаторов.

7.2.1.2 Приготовить растворы нефтепродуктов в воде и хинина в соответствии с приложениями Б и В.

7.2.2 Опробование средства измерений

7.2.2.1 Опробование анализаторов проводится при помощи контрольного блока (светофильтра для проверки калибровки), идущего в комплекте с каждым анализатором (см. рисунки 1 и 2).



Рисунок 1 - Контрольный блок (светофильтр для проверки калибровки) анализаторов OilGuard 2Ex

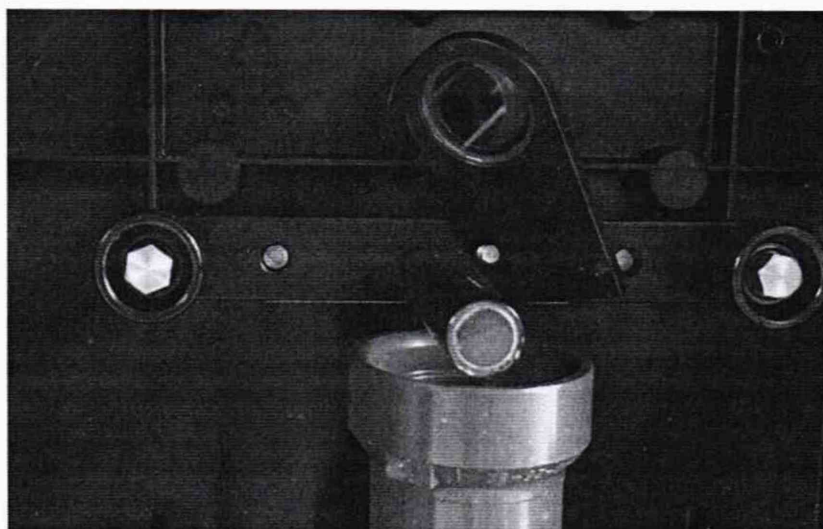


Рисунок 2 - Контрольный блок (светофильтр для проверки калибровки) анализаторов OilGuard 2W

7.2.2.2 На корпусе каждого контрольного блока нанесено значение интенсивности флуоресценции в единицах FLU. Необходимо установить контрольный блок в измерительную ячейку анализатора с помощью специальных винтов, расположенных на корпусе блока.

7.2.2.3 На дисплее анализатора зайти во вкладку «Меню» и выбрать раздел «Рекалибровка» (см. рисунок 3).



Рисунок 3 – Рекалибровка анализатора

В появившемся окне нажать на раздел «Канал 1» и выбрать вкладку «Изм.» (см. рисунок 4).

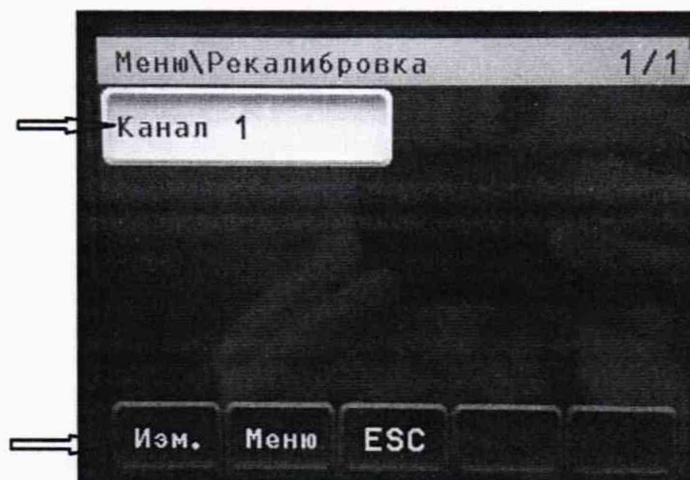


Рисунок 4 – Выбор измерительного канала

7.2.2.4 После завершения измерений на экран анализатора выводится информация о заложенном в программное обеспечение значении интенсивности флуоресценции в единицах FLU (указанном на корпусе контрольного блока), полученном при измерении значения, а также значение коэффициента корректировки (значение величины отклонения измеренного значения от нанесенного на корпус контрольного блока). Нажмите на кнопку «Инициализация» (см. рисунок 5). Если рекалибровка выполнена корректно, на экран анализатора будет выведено сообщение «Adjustment OK». Это означает, что анализатор готов к работе.

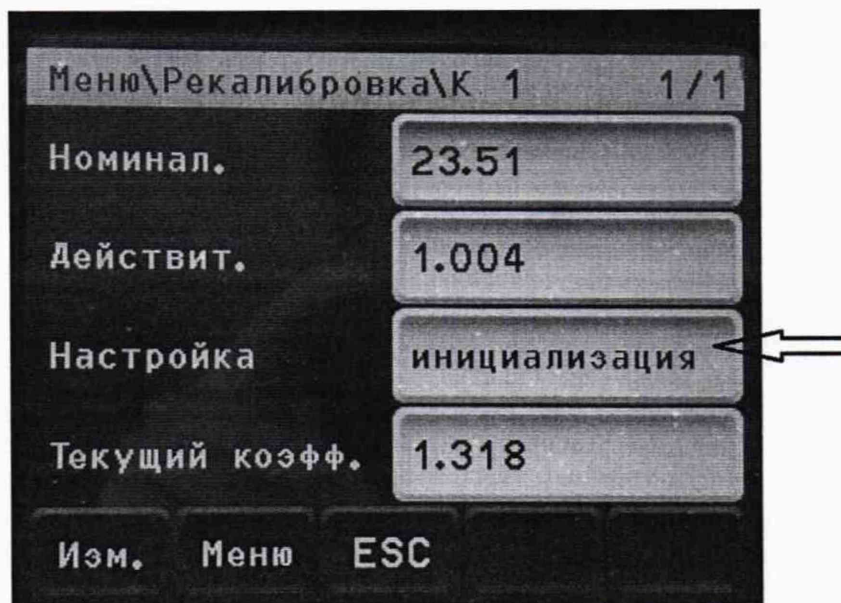


Рисунок 5 – Завершение процесса калибровки

7.2.2.5 Анализаторы считаются прошедшими операцию опробования с положительным результатом, если рекалибровка прошла успешно и на экране высветилась надпись «Adjustment OK».

7.3 Проверка программного обеспечения средства измерений

7.3.1 Проверить соответствие идентификационных данных программного обеспечения сведениям, приведенным в описании типа на анализаторы.

7.3.2 Для просмотра идентификационных данных программного обеспечения, на дисплее анализатора зайти во вкладку «Меню» и выбрать раздел «Системная информация». После этого на экране отобразится информация с наименованием и номером версии ПО (см. рисунок 6).



Рисунок 6 - Идентификация программного обеспечения

7.3.3 Анализаторы считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют значениям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 - Идентификационные данные

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	OilGuard 2
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	129.0
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)	-

7.4 Определение метрологических характеристик средства измерений

7.4.1 Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерения интенсивности флуоресценции для анализатора OilGuard 2EX

Для определения диапазона измерения интенсивности флуоресценции используют растворы хинина, приготовленные в соответствии с приложением В, и воду дистиллированную.

7.4.1.1 Проводят измерения интенсивности флуоресценции данных растворов и воды согласно руководству по эксплуатации на спектрофлуориметр Fluorolog-3-22, входящего в люминесцентный комплекс из состава ГЭТ 196-2015 в единицах ОЕФ при длине волны возбуждения 380 нм и спектральном диапазоне эмиссии от 400 до 560 нм.

7.4.1.2 Обеспечить подачу дистиллированной воды и растворов хинина к закрытой бесконтактной проточной измерительной ячейке анализатора согласно его руководству по эксплуатации.

7.4.1.3 Провести построение градуировочной зависимости, проведя 5-ти кратные измерения интенсивности флуоресценции в единицах измерений анализатора (FLU) дистиллированной воды и растворов хинина с массовой концентрацией 0,2; 0,5; и 2,5 мг/л. Для этого на дисплее анализатора выбрать вкладку «Меню», раздел «Измерительный канал», выбрать «Канал 3» и нажать на вкладку «Изм.».

7.4.1.4 Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений интенсивности флуоресценции по формуле (1).

7.4.1.5 Рассчитать поправочный коэффициент для перевода значений интенсивности флуоресценции из единиц анализатора (FLU) в единицы ОЕФ. Для этого разделить полученные на люминесцентном комплексе из состава ГЭТ 196-2015 значения интенсивности флуоресценции для каждого раствора хинина на соответствующее значение в единицах FLU, полученное на анализаторе. Вычислить среднее значение из полученных, оно и будет являться коэффициентом перевода.

7.4.1.6 Для определения относительной погрешности измерения интенсивности флуоресценции провести 5-ти кратные измерения интенсивности флуоресценции в единицах анализатора (FLU) раствора хинина с массовыми концентрациями 0,1; 1,0 и 2,6 мг/л. Для этого на дисплее анализатора выбрать вкладку «Меню», раздел «Измерительный канал», выбрать «Канал 3» и нажать на вкладку «Изм.». Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений интенсивности флуоресценции по формуле (1) в единицах FLU. Перевести данное значение в единицы ОЕФ, умножив полученное среднее значение на коэффициент перевода, полученный в 7.4.1.5.

7.4.1.7 Рассчитать значения относительной погрешности интенсивности флуоресценции для каждого раствора по формуле (2).

7.4.1.8 Анализаторы OilGuard 2EX считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если диапазон измерений интенсивности флуоресценции составляет от 0 до 80 ОЕФ, а относительная погрешность измерения интенсивности флуоресценции не превышает $\pm 5\%$.

7.4.2 Определение диапазона измерений и расчет относительной погрешности измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для анализатора OilGuard 2EX

7.4.2.1 Для определения диапазона измерения массовой концентрации

нефтепродуктов и других органических веществ используют растворы хинина, приготовленные в соответствии с приложением В.

7.4.2.2 Для определения диапазона и расчета относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде необходимо построить градуировочную зависимость, задав необходимые для построения градуировочной зависимости данные в программное обеспечение анализатора. Для этого во вкладке «Меню», раздел «Измерительный канал» - «Канал 3» выбрать раздел «Линеаризация» и нажать кнопку «Определение», в появившемся окне вручную внести полученные в п. 7.4.1.4 средние значения измеренной интенсивности флуоресценции в единицах FLU для растворов хинина с концентрациями 0,2; 0,5; и 2,5 мг/л в графу «Действительные», а в графу «Номинальные» вписать номинальные значения массовой концентраций измеренных растворов хинина в мг/л (см. рисунок 7).

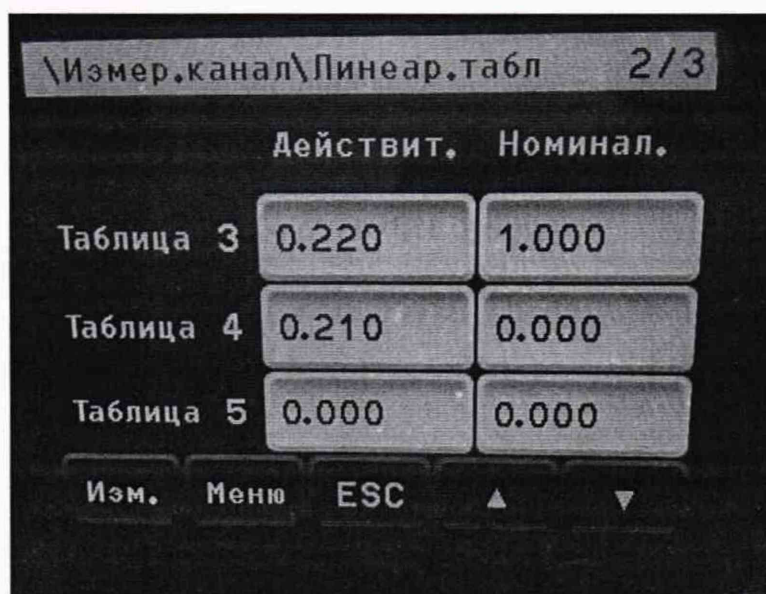


Рисунок 7 – Построение градуировочной зависимости

Провести 5-ти кратные измерения в единицах «мг/л» массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде приготовленных растворов хинина с массовой концентрацией 0,1; 1,0 и 2,6 мг/л. Измерения проводить на том же измерительном канале, для которого была построена градуировочная зависимость. Для этого на дисплее анализатора выбрать вкладку «Меню», раздел «Измерительный канал» и выбрать «Канал 3»; в разделе «Измерительная информация» ввести единицы измерения «мг/л» и нажать на вкладку «Изм.». Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений по формуле (1).

7.4.2.3 Рассчитать среднее относительно квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (3).

7.4.2.4 Рассчитать значение случайной погрешности измерений массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (4).

7.4.2.5 Рассчитать значение среднего квадратического отклонения неисключенной систематической погрешности измерений массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (5).

7.4.2.6 Рассчитать значение суммарного среднего квадратического отклонения измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде

по формуле (6).

7.4.2.7 Рассчитать значение относительной погрешности массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (7).

7.4.2.8 Анализаторы OilGuard 2EX считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если диапазон измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде составляет от 0,1 до 2,6 мг/л, а относительная погрешность измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде не превышает $\pm 5\%$.

7.4.3 Определение диапазона и расчет относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для анализатора OilGuard 2W

Для определения диапазона измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде используются приготовленные в соответствии с приложением Б растворы нефтепродуктов в воде и дистиллированная вода.

7.4.3.1 Обеспечить подачу растворов нефтепродуктов в воде к закрытой проточной измерительной ячейке анализатора согласно руководству по эксплуатации.

7.4.3.2 Провести построение градуировочной зависимости, проведя 5-ти кратные измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде в единицах измерений анализатора дистиллированной воды и растворов нефтепродуктов в воде с массовой концентрацией нефтепродуктов в воде 0,100; 0,500 и 2,800 мг/л. Для этого на дисплее анализатора выбрать вкладку «Меню», раздел «Измерительный канал» и выбрать «Канал 3» и нажать на вкладку «Изм.».

7.4.3.3 Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений по формуле (1).

7.4.3.4 Задать необходимые для построения градуировочной зависимости данные в программное обеспечение анализатора. Для этого во вкладке «Меню», раздел «Измерительный канал» - «Канал 3» выбрать раздел «Линеаризация» и нажать кнопку «Определение», в появившемся окне вручную внести полученные средние значения измеренных массовых концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде в единицах измерений анализатора в графу «Действительные», а в графу «Номинальные» вписать значения массовых концентраций нефтепродуктов в воде приготовленных растворов в мг/л (см. рисунок 7).

7.4.3.5 Для расчета относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде на анализаторе провести 5-ти кратные измерения в мг/л массовой концентрации нефтепродуктов в воде приготовленных растворов с массовой концентрацией нефтепродуктов в воде 0,001; 1,000 и 3,000 мг/л. Измерения проводить на том же измерительном канале, для которого была построена градуировочная зависимость. Для этого на дисплее анализатора выбрать вкладку «Меню», раздел «Измерительный канал» и выбрать «Канал 3» и нажать на вкладку «Изм.». Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений по формуле (1).

7.4.3.6 Рассчитать среднее квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для всех растворов по формуле (3).

7.4.3.7 Рассчитать значение случайной погрешности измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для всех растворов по формуле (4).

7.4.3.8 Рассчитать значение среднего квадратического отклонения неисключенной систематической погрешности измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для всех растворов по формуле (9).

7.4.3.9 Рассчитать значение суммарного среднего квадратического отклонения измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для всех растворов по формуле (6).

7.4.3.10 Рассчитать значение относительной погрешности измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде для всех растворов по формуле (7).

7.4.3.11 Анализаторы OilGuard 2W считаются прошедшими операцию поверки с положительным результатом, если диапазон измерения массовой концентрации нефтепродуктов в воде составляет от 0,001 до 3,0 мг/л, а относительная погрешность измерения массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде не превышает $\pm 5\%$.

7.4.4 Подтверждение соответствия средств измерений метрологическим требованиям

7.4.4.1 Вычислить среднее арифметическое значение серии измерений интенсивности флуоресценции по формуле (1):

$$\bar{E} = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} E^j}{n}, \quad (1)$$

где E^j – значение интенсивности флуоресценции, FLU, при j -м измерении;

n – число измерений, равное 5.

7.4.4.2 Рассчитать значение относительной погрешности интенсивности флуоресценции по формуле (2):

$$\delta_{\text{иф}} = \frac{\bar{E}_{i\text{ОЕФ}} - E_{\text{атт ОЕФ}}}{E_{\text{атт ОЕФ}}} \cdot 100 \quad (2)$$

где $\bar{E}_{i\text{ОЕФ}}$ – значение интенсивности флуоресценции раствора хинина, ОЕФ, полученное в 7.4.1.6;

$E_{\text{атт ОЕФ}}$ – значение интенсивности флуоресценции раствора хинина, полученное на люминесцентном комплексе из состава ГЭТ 196-2015, ОЕФ.

7.4.4.3 Рассчитать среднее относительное квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (3):

$$S_x = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=n} (E^j - \bar{E})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

7.4.4.4 Рассчитать значение случайной погрешности измерений массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (4):

$$\varepsilon = t \cdot S_x \quad (4)$$

где t – коэффициент Стьюдента (значение коэффициента Стьюдента $t = 2,776$ при $P=0,95$, $n-1 = 4$ по ГОСТ Р 8.736-2011).

7.4.4.5 Рассчитать значение среднего квадратического отклонения неисключенной систематической погрешности измерений массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (5):

$$S_{\theta} = \frac{\theta_1}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

где θ_1 – относительная погрешность значения массовой концентрации хинина, %, в соответствии с таблицей В.2.

7.4.4.6 Рассчитать значение суммарного среднего квадратического отклонения измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде

по формуле (6):

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\theta}^2 + S_x^2} \quad (6)$$

7.4.4.7 Рассчитать значение относительной погрешности массовой концентраций нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (7).

$$\delta_{мс} = K \cdot S_{\Sigma}, \quad (7)$$

где K – коэффициент, который рассчитывается по формуле (8):

$$K = \frac{\varepsilon + \theta_{\Sigma}}{S_x + S_{\theta}} \quad (8)$$

7.4.4.8 Рассчитать значение среднего квадратического отклонения неисключенной систематической погрешности измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде по формуле (9):

$$S_{\theta} = \frac{\theta_1}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

где θ_1 – относительная погрешность массовой концентрации нефтепродуктов и других органических веществ в воде, %, в соответствии с таблицей Б.2.

7.4.4.9 Анализаторы считаются прошедшими поверку с положительным результатом и допускаются к применению, если все операции поверки пройдены с положительным результатом. В ином случае анализаторы считаются прошедшими поверку с отрицательным результатом и не допускаются к применению.

8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки оформляются протоколом (Приложение А). Сведения о результатах поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИОФИ»

 А.В. Иванов

Начальник сектора ФГУП «ВНИИОФИ»

 А.Н. Шобина

Начальник сектора ФГУП «ВНИИОФИ»

 Н.Ю. Грязских

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(Обязательное)

к Методике поверки МП 045.Д4-20
«ГСИ. Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде
OilGuard 2W, OilGuard 2EX. Методика поверки»

ПРОТОКОЛ

первичной / периодической поверки

от «_____» _____ 201__ года

Средство измерений: Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде
(Наименование СИ, тип (если в состав СИ входит несколько автономных блоков)

OilGuard 2W, OilGuard 2EX

то приводят их перечень (наименования) и типы с разделением знаком «косая дробь» /)

Зав.№ _____ **№/№** _____

Заводские номера блоков

Принадлежащее _____

Наименование юридического лица, ИНН

Поверено в соответствии с методикой поверки МП 045.Д4-20 «ГСИ. Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде OilGuard 2W, OilGuard 2EX. Методика поверки»,
утвержденной ФГУП «ВНИИОФИ» 29 октября 2020 г.

Наименование документа на поверку, кем утвержден (согласован), дата

С применением эталонов _____

(наименование, заводской номер, разряд, класс точности или погрешность)

При следующих значениях влияющих факторов:

(приводят перечень и значения влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

- температура окружающего воздуха, °С

- относительная влажность воздуха, %

Внешний осмотр: _____

Проверка идентификации программного обеспечения:

Таблица 1 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	OilGuard 2
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	129.0

Опробование: _____

Получены результаты поверки метрологических характеристик:

Характеристика	Результат	Требования методики поверки	
		OilGuard 2W	OilGuard 2EX
Диапазон измерений массовой концентрации нефтепродуктов и других растворенных органических веществ, мг/л		от 0,001 до 3,0*	от 0,1 до 2,6**
Диапазон измерений интенсивности флуоресценции, ОЕФ		-	от 0 до 80
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения массовой		± 5	

концентрации нефтепродуктов и других растворенных органических веществ, %			
Пределы допускаемой относительной погрешности измерения интенсивности флуоресценции, %		-	± 5
<p>* В случае проведения операции поверки с помощью стандартных образцов по концентрации масла турбинного марки Т-22.</p> <p>** В случае проведения операции поверки с помощью стандартных образцов по концентрации хинина.</p>			

Рекомендации

Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители:

подписи, ФИО, должность

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(Обязательное)

к Методике поверки МП 045.Д4-20

«ГСИ. Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде
OilGuard 2W, OilGuard 2Ex»

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ГСО 7117-94

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления растворов нефтепродуктов в воде на основе разбавления ГСО 7117-94. Растворы нефтепродуктов в воде предназначены для поверки анализаторов содержания нефтепродуктов в воде OilGuard 2W. Аттестованное значение массы нефтепродуктов в экземпляре ГСО 7117-94 5,0 мг.

Б.2 Нормы и погрешности

Б.2.1 Характеристики погрешности растворов нефтепродуктов в воде оценивают по процедуре приготовления с учетом всех составляющих погрешностей, вносимых на каждой стадии приготовления растворов нефтепродуктов в воде.

Б.2.2 Настоящая методика обеспечивает получение растворов нефтепродуктов в воде с погрешностью значений нефтепродуктов в воде не превышающих при доверительной вероятности $P=0,95$ доверительных интервалов абсолютной погрешности ($\pm\Delta A$) при соблюдении всех регламентированных условий.

Б.3 Средства измерений, приборы и реактивы

Б.3.1 Колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74 объемом 100 см³; допустимая абсолютная погрешность $\pm 0,20$ см³;

Б.3.2 Колбы мерные класса точности А (Рег. № 74477-19) с номинальным объемом 5000 см³;

Пределы допускаемой абсолютной погрешности номинальной вместимости при температуре 20 °С $\pm 1,20$ мл.

Б.3.3 Дозаторы механические одноканальные ВЮНИТ с варьируемым объемом дозирования (далее – дозаторы) (Рег. № 36152-12);

Диапазон объёмов дозирования от 5 до 50 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2)$ °С) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6$ %;

Диапазон объёмов дозирования от 100 до 1000 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2)$ °С) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6$ %;

Диапазон объёмов дозирования от 1000 до 10000 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2)$ °С) от $\pm 3,0$ до $\pm 0,6$ %.

Б.3.4 Стандартный образец содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице ГСО 7117-94;

Содержание нефтепродуктов в водорастворимой матрице от 0,005 до 5 мг, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm 1,3$ % (при $P=0,95$).

Б.3.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.3.6 Указанные СИ должны быть поверены в установленном порядке.

Б.4 Требования безопасности

Б.4.1 Применение ГСО 7117-94 не требует соблюдения каких-либо специальных мер безопасности. Необходимо соблюдать требования инструкций безопасности при работе в химической лаборатории согласно ПНД Ф 12.13.1-03.

Б.5 Требования к квалификации оператора

К приготовлению растворов нефтепродуктов в воде и вычислениям допускают лиц, имеющих квалификацию инженера-химика или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

Б.6 Условия приготовления растворов нефтепродуктов в воде

Б.6.1 Приготовление растворов нефтепродуктов в воде проводят при соблюдении в лаборатории следующих условий:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 96 до 104 кПа;
- относительная влажность воздуха $(60 \pm 15) \%$.

Б.6.2 Приготовленные растворы нефтепродуктов в воде следует хранить в колбах с хорошо притертыми пробками при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, вдали от прямых солнечных лучей. Растворы нефтепродуктов в воде устойчивы в течение 2 недель.

Б.7 Приготовление растворов нефтепродуктов в воде

Приготовить основной раствор нефтепродуктов в воде с массовой концентрацией 1 г/л. Для этого поместить 20 таблеток ГСО 7117-94, содержащих по 5 мг нефтепродуктов, в мерную колбу объемом 100 см³ и разбавить дистиллированной водой до метки. Заткнуть колбу пробкой, подождать полного растворения таблеток и перемешать содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученный раствор имеет массовую концентрацию нефтепродуктов 1 г/л.

Из основного раствора с массовой концентрацией нефтепродуктов в воде 1 г/л отобрать аликвоты в 0,005; 0,500; 2,500; 5,000; 14,000 и 15,000 мл с помощью дозатора и перенести каждую аликвоту в мерную колбу объемом 5 л, разбавить дистиллированной водой до метки. Заткнуть колбу пробкой и перемешать содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученные растворы имеют массовую концентрацию нефтепродуктов 0,001; 0,100; 0,500; 1,000; 2,800 и 3,000 мг/л соответственно.

Б.8 Оценка метрологических характеристик растворов нефтепродуктов в воде

Б.8.1 Значения пределов абсолютной погрешности значения массовой концентрации нефтепродуктов в воде приготовленных растворов рассчитывают по формуле (Б.1):

$$\Delta A = (\delta \cdot X)/100 \quad (\text{Б.1})$$

где δ - относительная погрешность приготовления растворов нефтепродуктов в воде, %, рассчитываемая по формуле (Б.2):

X - концентрация приготовленных растворов, мг/л;

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2} \quad (\text{Б.2})$$

где δ_1 - относительная погрешность приготовления основного раствора нефтепродуктов в воде, %, рассчитанная по формуле (Б.3);

$$\delta_1 = \sqrt{\delta_k^2 + \delta_{\text{ГСО}}^2} \quad (\text{Б.3})$$

где δ_k - относительная погрешность измерений номинального объема колбы, применяемой для приготовления основного раствора, %, рассчитанная по формуле (Б.4);

$\delta_{\text{ГСО}}$ - относительная погрешность аттестованного значения ГСО 7117-94 при доверительной вероятности ($P = 0,95$) в соответствии с паспортом на ГСО.

δ_2 – относительная погрешность измерений объема дозатора для соответствующего объема дозирования, % (см. таблицу Б.1);

δ_3 - относительная погрешность измерений номинального объема колбы, применяемой для приготовления аттестованных растворов%, рассчитанная по формуле (Б.4)

$$\delta_2 = (\Delta V_{\kappa} / V_{\kappa}) \cdot 100 \quad (\text{Б.4})$$

где ΔV_{κ} – абсолютная погрешность измерений объема мерной колбы, см³, в соответствии с описанием типа;

V_{κ} – объем мерной колбы, см³.

Таблица Б.1 – Относительная погрешность измерений объема дозатора для соответствующего объема дозирования

Объем дозирования, мл	Относительная погрешность измерений объема дозатора (при T = (22 ± 2) °C), %
0,005	2,0
0,500	1,3
2,500	2,4
5,000	1,8
14,000*	2,64
15,000*	2,4

* - Рассчитывается путем сложения отклонений среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального для объемов дозирования 10 мл, а также 4 и 5 мл соответственно.

Б.9 Оформление результатов

Б.9.1 Рассчитанные значения метрологических характеристик приготовленных растворов нефтепродуктов в воде приведены в таблице Б.2

Таблица Б.2 - Метрологические характеристики приготовленных растворов нефтепродуктов в воде

№ приготовленного раствора	Массовая концентрация нефтепродуктов в воде, мг/л	Абсолютная погрешность значения массовой концентрации нефтепродуктов в воде, мг/л	Относительная погрешность массовой концентрации нефтепродуктов в воде, %
1	0,001	± 0,00002	± 2,16
2	0,100	± 0,00154	± 1,54
3	0,500	± 0,01268	± 2,54
4	1,000	± 0,01978	± 1,98
5	2,800	± 0,07741	± 2,76
6	3,000	± 0,07609	± 2,54

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(Обязательное)

к Методике поверки МП 045.Д4-20

«ГСИ. Анализаторы содержания нефтепродуктов в воде
OilGuard 2W, OilGuard 2Ex»

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ХИНИНА НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ХИНИНА ПО ГФ изд. XIV, том I, ОФС.1.3.0001.15

В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления растворов хинина на основе разбавления хинина по ГФ изд. XIV, том I, ОФС.1.3.0001.15. Растворы хинина предназначены для поверки анализаторов содержания нефтепродуктов в воде OilGuard 2EX. Чистота исходного порошка хинина составляет 98 % согласно паспорту на реактив.

В.2 Нормы и погрешности

В.2.1 Характеристики погрешности растворов хинина оценивают по процедуре приготовления с учетом всех составляющих погрешностей, вносимых на каждой стадии приготовления растворов хинина.

В.2.2 Настоящая методика обеспечивает получение растворов хинина с погрешностью значений хинина не превышающих при доверительной вероятности $P=0,95$ доверительных интервалов абсолютной погрешности ($\pm\Delta A$) при соблюдении всех регламентированных условий.

В.3 Средства измерений, приборы и реактивы

В.3.1 Колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74 объемом 100 см^3 ; допустимая абсолютная погрешность $\pm 0,20 \text{ см}^3$;

В.3.2 Колбы мерные класса точности А (Рег. № 74477-19) с номинальным объемом 5000 см^3 ;

Пределы допускаемой абсолютной погрешности номинальной вместимости при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1,20 \text{ мл}$.

В.3.3 Дозаторы механические одноканальные ВЮНИТ с варьируемым объемом дозирования (далее – дозаторы) (Рег. № 36152-12).

Диапазон объёмов дозирования от 5 до 50 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6 \%$;

Диапазон объёмов дозирования от 100 до 1000 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 2,0$ до $\pm 0,6 \%$;

Диапазон объёмов дозирования от 1000 до 10000 мкл, допускаемое относительное отклонение среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального (при $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) от $\pm 3,0$ до $\pm 0,6 \%$.

В.3.4 Хинин по ГФ изд. XIV, том I, ОФС.1.3.0001.15 с чистотой 98 %;

В.3.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

В.3.6 Кислота серная ч.д.а. по ГОСТ 4204-77.

В.3.7 Весы лабораторные Sartorius ME36S (рег. № 67764-17), класс точности специальный (1) по ГОСТ OIML R 76-1-2014 (далее – весы)

Максимальная загрузка 31 г;

Минимальная нагрузка 0,1 мг;

Пределы допускаемой абсолютной погрешности весов при периодической поверке в интервале взвешивания от 0,1 мг до 5 г включительно $\pm 0,05 \text{ мг}$

В.3.8 Указанные СИ должны быть поверены в установленном порядке.

В.4 Требования безопасности

В.4.1 Применение хинина не требует соблюдения каких-либо специальных мер безопасности. Необходимо соблюдать требования инструкций безопасности при работе в химической лаборатории согласно ПНД Ф 12.13.1-03.

В.4.2 Серная кислота и ее пары обладают сильным прижигающим и раздражающим слизистые оболочки действием. При работе с препаратом необходимо применять индивидуальные средства защиты (халаты, респираторы, защитные очки, резиновые перчатки).

В.5 Требования к квалификации оператора

К приготовлению растворов хинина и вычислениям допускают лиц, имеющих квалификацию инженера-химика или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

В.6 Условия приготовления растворов хинина

В.6.1 Приготовление растворов хинина проводят при соблюдении в лаборатории следующих условий:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 96 до 104 кПа;
- относительная влажность воздуха (60 ± 15) %.

В.6.2 Приготовленные растворы хинина следует хранить в колбах с хорошо притертыми пробками при температуре (20 ± 2) °С, вдали от прямых солнечных лучей. Растворы хинина устойчивы в течение 2 недель.

В.7 Приготовление растворов хинина

Приготовить основной раствор хинина с массовой концентрацией 1 г/л. Для этого поместить взвешенные на весах 102 мг хинина с чистотой 98 % в мерную колбу объемом 100 мл, разбавить дистиллированной водой до половины колбы, с помощью дозатора добавить 1 мг серной кислоты и довести дистиллированной водой до метки. Заткнуть колбу пробкой и перемешать содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученный раствор имеет массовую концентрацию хинина 1 г/л.

Из основного раствора с массовой концентрацией хинина 1 г/л отобрать аликвоты в 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 12,5 и 13,0 мл с помощью дозатора перенести каждую аликвоту в мерную колбу объемом 5 л и разбавить дистиллированной водой до метки. Заткнуть колбу пробкой и перемешать содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученные растворы имеют массовую концентрацию хинина 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,5 и 2,6 мг/л соответственно.

В.8 Оценка метрологических характеристик растворов хинина

В.8.1 Значения пределов абсолютной погрешности значения массовой концентрации хинина в приготовленных растворах, рассчитывают по формуле (В.1):

$$\Delta B = (\delta \cdot X) / 100 \quad (\text{В.1})$$

где δ - относительная погрешность приготовления растворов, %, рассчитываемая по формуле (В.2):

X - массовая концентрация хинина приготовленных растворов, мг/л;

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2} \quad (\text{В.2})$$

где δ_1 - относительная погрешность приготовления основного раствора хинина, %, рассчитанная по формуле (В.3);

$$\delta_1 = \sqrt{\delta_k^2 + \delta_v^2} \quad (\text{В.3})$$

где δ_k - относительная погрешность измерений номинального объема колбы, применяемой для приготовления основного раствора, %, рассчитанная по формуле (В.5);

δ_B – относительная погрешность весов, %, рассчитанная по формуле (B.4).

$$\Delta_B = (\Delta m / m_n) \cdot 100 \quad (B.4)$$

где Δm – абсолютная погрешность весов при периодической поверке в интервале взвешивания от 0,1 мг до 5 г включительно в соответствии с описанием типа ($\pm 0,05$ мг)

m_n – масса отбираемой навески, мг.

δ_2 – относительная погрешность измерений объема дозатора для соответствующего объема дозирования, % (см. таблицу B.1);

δ_3 – относительная погрешность измерений номинального объема колбы, применяемой для приготовления аттестованных растворов, %, рассчитанная по формуле (B.4)

$$\delta_2 = (\Delta V_k / V_k) \cdot 100 \quad (B.5)$$

где ΔV_k – абсолютная погрешность измерений объема мерной колбы, см³, в соответствии с описанием типа;

V_k – объем мерной колбы, см³.

Таблица B.1 – Относительная погрешность измерений объема дозатора для соответствующего объема дозирования

Объем дозирования, мл	Относительная погрешность измерений объема дозатора (при T = (22 ± 2) °C), %
0,5	1,3
1,0	0,6
2,5	2,4
5,0	1,8
12,5*	3,0
13,0*	2,88

* - Рассчитывается путем сложения отклонений среднего арифметического значения фактического объема дозы от номинального для объемов дозирования 10 мл, а также 2,5 и 3 мл соответственно.

B.9 Оформление результатов

B.9.1 Рассчитанные значения метрологических характеристик приготовленных растворов хинина приведены в таблице B.2

Таблица B.2 - Метрологические характеристики приготовленных растворов хинина

№ приготовленного раствора	Массовая концентрация хинина, мг/л	Номинальные значения интенсивности флуоресценции, полученные на ГЭТ 196-2015, ОЕФ	Абсолютная погрешность значения массовой концентрации хинина, мг/л	Относительная погрешность значения массовой концентрации хинина, %
1	0,1	0,75 ± 0,15	± 0,00132	± 1,32
2	0,2	5,25 ± 1,55	± 0,00127	± 0,64
3	0,5	10,15 ± 3,05	± 0,01205	± 2,41
4	1,0	25,65 ± 7,70	± 0,01812	± 1,81
6	2,5	77,60 ± 7,80	± 0,07519	± 3,01
6	2,6	78,65 ± 7,90	± 0,07508	± 2,89