

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

по производственной метрологии

ФГУП "ВНИИМС"



Н.В. Иванникова

" июля 2017 г.

**Анализаторы вольтамперметрические
модели 884 Professional VA/CVS, 894 Professional CVS**

Методика поверки

МП 205-15-2017

**г. Москва
2017 г.**

Настоящая методика распространяется на анализаторы вольтамперометрические модели 884 Professional VA/CVS, 894 Professional CVS (далее – анализаторы), изготавливаемые Компанией "Metrohm AG", Швейцария, и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

При наличии аттестованных в установленном порядке методик выполнения измерений допускается проводить поверку анализаторов вольтамперометрических по МИ 2531-99.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняются операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта документа по методике	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	6.1.	Да	Да
2 Опробование	6.2.	Да	Да
3 Определение метрологических характеристик:	6.3.	Да	Да
3.1 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) анализатора вольтамперометрического при использовании мультимодного электрода (только для модели 884 Professional VA в режиме полярографии)	6.3.1	Да	Да
3.2 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) анализатора вольтамперометрического при использовании мультимодного электрода (только для модели 884 Professional VA в режиме анодной инверсионной вольтамперометрии (VA/ASV)).	6.3.2	Да	Да
3.3 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) анализатора вольтамперометрического при использовании твердого вращающегося дискового электрода (только для модели 884 Professional VA в режиме инверсионной вольтамперометрии (CVS)).	6.3.3	Да	Да
3.4 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) анализатора вольтамперометрического при анализе органических добавок в гальванических ваннах (для моделей 894 Professional CVS, 884 Professional в режиме инверсионной вольтамперометрии (CVS)).	6.3.4	Да	Да

Допускается проводить периодическую поверку для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений по письменному заявлению держателя средства измерений с обязательной записью в свидетельстве о поверке или паспорте.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

- 2.1 При проведении поверки необходимо применять следующие средства поверки:
- весы лабораторные общего назначения, НПВ 200 г, 2 кл., ГОСТ 24104-2001;
 - ГСО иона свинца (1 мг/см^3), ГСО 7012-93;
 - вода очищенная тип 1 по ISO 3696:1987 (с удельной электропроводностью не более $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$) или тип 1 по ГОСТ 52501-2005, с удельной электропроводностью не более $0,010 \text{ мСм/м}$ при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - кислота азотная, ГОСТ 11225-76;
 - калий хлористый, ГОСТ 4234-77;
 - аммоний хлористый, х.ч., ГОСТ 3773-72;
 - аммиак водный, х.ч. 25 %, ГОСТ 3760-79;
 - спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300-87;
 - кислота хлористоводородная, ГОСТ 14261-77;
 - ртуть азотнокислая двухвалентная, ГОСТ 4520-78;
 - ртуть металлическая марки не ниже Р1, ГОСТ 4658-73;
 - калий азотнокислый, ГОСТ 4520-78;
 - полиэтиленгликоль ПЭГ-6000, ТУ 2483-166-05757587-2000 - "Полиэтиленгликоли высокомолекулярные" (или полиэтиленгликоль ПЭГ-6000, CAS-25322-68-3, содержание основного вещества – не менее 95%, зольность – не более 0,5%;
 - натриевая соль 3-меркаптопропансульфоновой кислоты, MPS, CAS 17636-10-1, содержание основного вещества не менее 90 %;
 - колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74;
 - цилиндры мерные 2-50, 2-100, ГОСТ 1770-74;
 - пипетки градуированные, КЛ 2, объемом 1, 2, 5, 10 дм^3 , ГОСТ 29227-91.

2.2 Средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, ГСО должны иметь действующие паспорта.

2.3 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих, определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75, а при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019-79 и ГОСТ 12.2.007.0-75.

3.2 При работе с анализатором вольтамперметрическим необходимо выполнять общие правила работы с электрическими установками до 1000 В и требования безопасной работы в химической лаборатории.

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

3.4 Помещение химической лаборатории должно быть оснащено вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021-75.

3.5 Лица, допускаемые к работе, должны иметь соответствующую техническую квалификацию и подготовку, регулярно проходить проверку знаний техники безопасности. Если при работе на анализаторе вольтамперометрическом используется ртуть (ртутный капающий электрод), необходимо строго соблюдать требования безопасности по ГОСТ 12.3.031-83.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- | | |
|--|--------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 20±5; |
| - относительная влажность воздуха, %, не более | от 40 до 80; |
| - напряжение питающей среды, В | 220±22. |

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные операции:

- анализатор выдерживают в помещении не менее 3 часов;
- анализатор для проведения поверки подготавливают в соответствии с Руководством по эксплуатации и режимом измерения.
- приготавливают контрольные растворы свинца, и вспомогательные растворы в соответствии с Приложением 2.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают соответствие поверяемого анализатора следующим требованиям:

- комплектность анализатора, а также маркировка должны соответствовать требованиям руководства по эксплуатации;
- анализатор должен быть чистым, без следов коррозии;
- анализатор не должен иметь повреждений, влияющих на его работоспособность.

6.2 Опробование.

Провести опробование прибора в соответствии с руководством по эксплуатации.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений при использовании мультиметричного электрода (только для модели 884 Professional VA в режиме полярографии (VA)).

Приготавливают контрольный раствор № 1 с массовой концентрацией свинца 10,0 мг/дм³ и контрольный раствор № 2 с массовой концентрацией свинца 100 мкг/л, согласно приложению № 2 к методике поверки).

В программе VIVA выбирают метод анализа в соответствии с Таблицей 1.1 (Приложение 1 к Методике Поверки), и далее действуют в соответствии с разделом 6.6 Руководства по эксплуатации.

6.3.1.1. Получают по 3 вольтамперограммы для каждого из растворов.

Рассчитывают значение результата измерений C_i и значение относительной погрешности результата измерений массовой концентрации ионов свинца (δ_i) по формулам (1) и (2), соответственно

$$C_i = \frac{(C_1 + C_2 + C_3)}{3} \quad (1)$$

$$\delta_i = \frac{C_i - C^*}{C^*} \cdot 100 \quad (2)$$

где C_i – значение результат измерений, для i -го раствора, мг/дм³;

C^* – действительное значение массовой концентрации ионов свинца, мг/дм³.

Значение относительной погрешности не должно превышать $\pm 20\%$.

6.3.1.2 Операции по п. 6.3.1.1. Повторяют операции по п. 6.3.1.1. еще дважды.

Рассчитывают значение относительного среднего квадратического отклонения (σ) результатов измерений массовой концентрации ионов свинца по формуле 3

$$\sigma = \frac{100}{C_{ic}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_{ic})^2}{2}} \quad (3)$$

где C_{ic} – среднее значение результатов измерений для i -го раствора.

Значение σ не должно превышать 10 %.

6.3.2 Определение относительной погрешности и относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений (ОСКО) анализатора вольтамперометрического при использовании мультимодного электрода (только для модели 884 Professional VA в режиме анодной инверсионной вольтаперометрии (VA-ASV)).

Перед проведением поверки подготавливают вольтамперометрический анализатор в соответствии с руководством по эксплуатации и электроды в соответствии с разделом 3.3.2 Руководства по эксплуатации на прибор мод. 884.

В программе VIVA выбирают метод анализа, анализа в соответствии с Таблицей 1.1 (Приложение 1 к Методике Поверки), и далее действуют согласно разделу 6.6 Руководства по эксплуатации.

Для проведения поверки используют контрольный раствор № 2 с массовой концентрацией свинца 100 мкг/л (приложение № 2 к методике поверки), и контрольный раствор № 4 с массовой концентрацией свинца 1,0 мкг/ дм³.

Получают по 3 вольтамперограммы для каждого из растворов.

Рассчитывают значение относительной погрешности измерения массовой концентрации ионов свинца (δ) по формуле (2).

Значение относительной погрешности не должно превышать $\pm 20\%$.

Рассчитывают значение относительного среднего квадратического отклонения (σ) по формуле (3).

Значение относительного среднего квадратического отклонения не должно превышать 10%.

6.3.3 Определение относительной погрешности и относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений (ОСКО) анализатора вольтамперометрического при использовании твердого вращающегося дискового электрода (для модели 884 Professional VA в режиме инверсионной вольтамперометрии (CVS)).

Перед проведением поверки подготавливают вольтамперометрический анализатор в соответствии с руководством по эксплуатации. Подготавливают электроды в соответствии с разделом 3.3.2 Руководства по эксплуатации.

В программе VIVA выбирают метод анализа, анализа в соответствии с Таблицей 1.1 (Приложение 1 к Методике Поверки), и далее действуют согласно разделу 6.6 Руководства по эксплуатации.

Для проведения поверки используют контрольный раствор № 5 с массовой концентрацией свинца 20 мкг/л (приложение № 2 к методике поверки), и контрольный раствор № 6 с массовой концентрацией свинца 1,0 мкг/дм³.

Получают по 3 вольтамперограммы для каждого из растворов. Рассчитывают значение относительной погрешности (δ) измерения массовой концентрации ионов свинца по формуле (2).

Значение относительной погрешности не должно превышать $\pm 20\%$.

Рассчитывают значение относительного среднего квадратического отклонения (σ) результатов измерений по формуле (3).

Значение относительного среднего квадратического отклонения (σ) не должно превышать 10%.

6.3.4 Определение относительной погрешности и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) анализатора вольтамперометрического при анализе органических добавок в гальванических ваннах (для моделей 894 Professional CVS и 884 Professional в режиме инверсионной вольтамперометрии (CVS)).

Поверку анализаторов вольтамперометрических, применительно к анализу органических добавок, проводят в двух режимах: CVS-DT – для определения концентрации подавителя блеска и в режиме CVS-MLAT – для определения концентрации блескообразователя.

Подготовку электродов и приготовление растворов проводят, согласно Руководству по эксплуатации на соответствующую модель анализатора (884 или 894).

В каждом режиме получают по 3 вольтамперограммы исследуемых растворов с добавкой в трех точках (начало, середина, конец) диапазона измерений. Рассчитывают значение относительной погрешности измерения концентрации ионов органической добавки, по формуле (4)

$$\delta = \frac{C_{i,c} - C^*}{C^*} \cdot 100\% \quad (4)$$

где $C_{i,c}$ – среднее значение результатов 3-х измерений, для i-го раствора, мг/дм³;

C^* – действительное значение массовой концентрации органической добавки, мг/дм³.

Относительная погрешность измерений в режиме CVS-DT и в режиме CVS-MLAT не должна превышать 20 %.

Рассчитывают значение относительного среднего квадратического отклонения (σ) результатов измерений концентрации органической добавки по формуле (3).

Значение σ в режиме CVS-DT и в режиме CVS-MLAT не должно превышать 10 %.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Результаты поверки анализатора заносят в протокол произвольной формы.

5.2 Положительные результаты поверки анализатора оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

5.3 На анализатор, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

Заместитель начальника отдела ФГУП "ВНИИМС"



Ш.Р. Фаткудинова

Приложение 1

Значения концентрации контрольного вещества
при определении метрологических характеристик
анализаторов вольтамперометрических в разных режимах работы

Таблица 1.1

Анализатор, модель	Электрод, режим из- мерений	Диапазон измере- ний	Точки контроля при пер- вичной поверке	Точки кон- троля при периодиче- ской по- верке	Программа в пакете VIVA 2.0
884 Professional VA	MME, POL	0,1 - 10 мг/л	0,10 мг/л; 10 мг/л	1 мг/л	Poverka_Pb_MME_ POL
884 Professional VA	MME, ASV	1 - 100 мкг/л	1 мкг/л; 100 мкг/л	50 мкг/л	Poverka_Pb_MME_ ASV
884 Professional VA	RDE-MF, ASV	0,5 - 20 мкг/л	1,0 - 20 мкг/л	5 мкг/л	Poverka_Pb_RDE- MF_ASV
884/894 Professional CVS	RDE-Pt, CVS-DT	10 - 14 мл/л	10 мл/л	10 мл/л	Poverka_Supp_CVS- DT
884/894 Professional CVS	RDE-Pt, CVS-MLAT	0,8 - 1,2 мл/л	1,0 мл/л	1,0 мл/л	Poverka_Bright_CVS_ MLAT

Примечание:

* - допускается проводить измерения при других значениях концентрации, соответствующих диапазону измерений, указанному в Описании типа.

Методика приготовления контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов №№ 1-6 необходимо применять воду типа 1 по ISO 3696:1987 или типа 1 по ASTM D1193-06(2011).

Для приготовления контрольных растворов свинца применяют ГСО раствора ионов свинца с массовой концентрацией 1 мг/см^3 ГСО 7012-93 или ГСО 7252-96.

Контрольный раствор свинца № 1 $10,0 \text{ мг/л}$.

Контрольный раствор свинца № 2 100 мкг/л .

Для приготовления контрольного раствора № 1 пипеткой поместить $1,0 \text{ см}^3$ ГСО иона свинца (1 мг/см^3) ГСО 7012-93 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой.

Срок хранения раствора 1 месяц.

Для приготовления контрольного раствора № 2 с массовой концентрацией свинца 100 мкг/дм^3 пипеткой поместить 1 см^3 контрольного раствора № 1 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой.

Контрольный раствор № 2 использовать строго в день приготовления.

Контрольный раствор свинца № 3 - 100 мкг/л .

Контрольный раствор свинца № 4 - $1,0 \text{ мкг/л}$.

Для приготовления контрольного раствора свинца № 3 с массовой концентрацией 100 мкг/дм^3 пипеткой поместить 1 см^3 контрольного раствора № 1 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой.

Срок хранения раствора 1 день.

Для приготовления контрольного раствора № 4 с массовой концентрацией свинца $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ пипеткой поместить 1 см^3 контрольного раствора № 3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой. Контрольный раствор № 4 использовать строго в день приготовления.

Контрольный раствор свинца № 5 - 20 мкг/л .

Контрольный раствор свинца № 6 - $1,0 \text{ мкг/л}$.

Для приготовления контрольного раствора свинца № 5 с массовой концентрацией 20 мкг/дм^3 пипеткой поместить 1 см^3 ГСО иона свинца (1 мг/см^3) ГСО 7012-93 в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой.

Срок хранения раствора 1 день.

Для приготовления контрольного раствора № 6 с массовой концентрацией свинца $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ для этого пипеткой поместить $5,0 \text{ см}^3$ контрольного раствора № 1 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и довести объем до метки деионизированной водой.

Контрольный раствор № 6 использовать строго в день приготовления

Раствор сульфата меди

60 г пентагидрата сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют примерно в 800 мл деионизированной воды. К раствору добавляют 82 мг хлорида натрия (NaCl). К раствору осторожно добавляют 130 мл 96%-ной серной кислоты (H_2SO_4) (внимание: раствор становится очень горячим!). Раствору дают остыть до комнатной температуры перед доведением его объема до 1 л деионизированной водой.

Раствор-концентрат блескообразователя

0,25 г натриевой соли 3-меркаптопропансульфоновой кислоты, (MPS, CAS 17636-10-1) растворяют примерно в 20 мл деионизированной воды и доводят объем до 25 мл.

Раствор остается стабильным в течение примерно 1 недели.

Рабочий раствор блескообразователя

0,25 мл концентрата блескообразователя и 6,5 мл H_2SO_4 разбавляют деионизированной водой до объема 50 мл.

Раствор должен быть заново приготовлен перед определением, поскольку является стабильным лишь в течение суток.

Раствор-концентрат подавителя блеска

2,5 г ПЭГ 6000* растворяют приблизительно в 40 мл деионизированной воды.

Раствор разбавляют деионизированной водой до объема 50 мл.

* - полиэтиленгликоль 6000 (чистый) CAS-No.25332-68-3

Рабочий раствор подавителя блеска

Концентрат подавителя блеска 0,5 мл разбавляют раствором сульфата меди до объема 50 мл.

Контрольный раствор подавителя блеска

Концентрат подавителя блеска 3 мл и концентрат блескообразователя 0,25 мл разбавляют раствором сульфата меди до объема 250 мл в мерной колбе.