

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ФГУП «ВНИИОФИ»

Н.П. Муравская

«12» августа 2015 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 044.Д4-15

1.п.62198-15

УТВЕРЖДАЮ

Главный метролог
ФГУП «ВНИИОФИ»

С.Н. Негода
« » 2015 г

Москва
2015 г.

1 Введение

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55, изготовленные «Perkin Elmer Inc.», США (далее по тексту - спектрометры), предназначенные для измерения интенсивности люминесцентного излучения и количественного химического анализа органических и неорганических веществ, и определяет методы и средства первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

2 Операции поверки

2.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть выполнены следующие операции, указанные в Таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта Методики проверки	Проведение операции при	
		первичной проверке	периодической проверке
Внешний осмотр	8.1	Да	Да
Опробование	8.2	Да	Да
Проверка идентификации программного обеспечения (ПО)	8.3	Да	Да
Определение (контроль) метрологических характеристик	8.4		
Определение предела относительной систематической составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола	8.4.1	Да	Да
Определение предела допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола	8.4.2	Да	Да
Определение предела обнаружения фенола	8.4.3	Да	Да
Определение отношения «сигнал/шум»	8.4.4	Да	Да

2.2 При получении отрицательных результатов при проведении любой операции поверка прекращается.

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

3 Средства поверки

3.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть использованы следующие средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

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
8.4.1-8.4.3	Государственный стандартный образец состава раствора фенола в этаноле (ГСО 9915-2011). Массовая концентрация фенола 1 г/дм ³ . Погрешность определения концентрации 1 % при доверительной вероятности $p=0,95$.
8.4.1-8.4.4	Вода 2-й степени чистоты. ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия.»

3.2 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице 2, обеспечивающих определение (контроль) метрологических характеристик поверяемых спектрометров с требуемой точностью.

3.3 Средства измерений, указанные в таблице 2, должны быть поверены и аттестованы в установленном порядке.

4 Требования к квалификации поверителей

4.1 К проведению поверки допускаются лица:

- изучившие настоящую методику поверки и руководство пользователя спектрометров;
- получившие первичный и внеочередной инструктаж по технике безопасности при работе в лаборатории;
- имеющие квалификационную группу не ниже III в соответствии с правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок.

5 Требования безопасности

5.1 При проведении поверки следует соблюдать требования, установленные правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок и ГОСТ 12.1.005-88.

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

5.3 При выполнении измерений должны соблюдаться требования, указанные в «Правилах техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденных Госэнергонадзором, а также требования руководство по эксплуатации спектрометров.

5.4 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 Условия поверки

6.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 25 ± 10 ;
- относительная влажность воздуха, % $20 \div 75$;
- атмосферное давление, кПа 100 ± 4 ;
- номинальное напряжение электропитания, В 220 ± 22 ;
- номинальная частота, Гц 50/60.

6.2 Помещение, где проводятся испытания, должно быть чистым и сухим. В помещении не должно быть кислотных, щелочных и других газов, способных вызвать значительную коррозию металлов, а также газообразных органических растворителей (особенно бензина и разбавителя), способных вызвать коррозию краски.

6.3 В помещении, где проводится поверка, должны отсутствовать посторонние источники излучения, а также мощные постоянные и переменные электрические и магнитные поля. В помещении должны отсутствовать механические вибрации. Частота возмущающих вибраций, действующих на комплекс, не должна быть более 30 Гц, амплитуда скорости колебаний не должна превышать 0,06 мм/с.

7 Подготовка к поверке

7.1 Перед началом работы со спектрометрами необходимо внимательно изучить руководство по эксплуатации.

7.2 Проверить наличие средств поверки по таблице 2, укомплектованность их документацией.

7.3 При осмотре и подготовке комплекса к работе необходимо произвести внешний осмотр устройств, измерительных приборов, оборудования с целью выявления механических повреждений, загрязнений.

7.4 Приготовить аттестованные растворы фенола № 1, № 2 и № 3 в соответствии с приложением Б.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр

8.1.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

- отсутствие видимых механических повреждений;
- наличие и прочность органов управления и коммутации, четкость фиксации их положения;
- чистоту гнезд, разъемов и клемм;
- состояние и четкость маркировок;
- состояние соединительных кабелей и подключение приборов к электрической сети с помощью соответствующих кабелей.
- соответствие комплектности и маркировки прибора в соответствии с Руководством по эксплуатации

8.1.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если корпус, внешние элементы, органы управления приборов не повреждены, отсутствуют механические повреждения и ослабления элементов конструкции.

8.2 Опробование

8.2.1 Опробование спектрометров заключается во включении спектрометров в соответствии с Руководством по эксплуатации и с Руководством по программному обеспечению.

8.2.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если включение прибора было осуществлено без сообщений об ошибках.

8.3 Оценка защиты и идентификация программного обеспечения

8.3.1 Проверяют соответствие заявленных идентификационных данных программного обеспечения: идентификационное наименование программного обеспечения, номер версии программного обеспечения.

8.3.3 Спектрометры признаются прошедшими операцию поверки, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3

Идентификационные данные (признаки)	Значение			
	LS 45		LS 55	
Идентификационное наименование ПО	PerkinElmer FLWinlab	BioLight BLStudio FL	PerkinElmer FLWinlab	BioLight BLStudio FL
Номер версии (идентификационный номер) ПО	4.00.02	1.04.02 и выше	4.00.02	1.04.02 и выше
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)		-		
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО		-		

В зависимости от требований заказчика на спектрометры устанавливается либо PerkinElmer FLWinlab, либо BioLight BLStudio FL.

8.4 Определение (контроль) метрологических характеристик

8.4.1 Определение предела относительной систематической составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола

8.4.1.1 Установите:

-для спектрометра люминесцентного LS 45 длину волны возбуждения 260 нм, длину волны эмиссии 300 нм, ширину щелей обоих монохроматоров 10 нм, в канал эмиссии установите светофильтр с 28 % пропусканием;

- для спектрометра люминесцентного LS 55 длину волны возбуждения 260 нм, длину волны эмиссии 300 нм, ширину щели монохроматора возбуждения 10 нм, ширину щели монохроматора эмиссии 7 нм.

8.4.1.2 Для определения относительной систематической составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола последовательно измерить воду 2-й степени чистоты и аттестованные растворы № 1, № 2, № 3. Определить интенсивности сигналов и методом наименьших квадратов построить градуировочную зависимость. Используя полученную градуировочную зависимость, провести 10ти кратные измерения массовой концентрации каждого из аттестованных растворов № 1, № 2, № 3 по полученной градуировочной зависимости.

8.4.1.3 Рассчитать среднее арифметическое значение массовой концентрации фенола для каждого аттестованного раствора по формуле (1):

$$\omega_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^{10} \omega_i}{10} \quad (1)$$

где ω_i - измеренное значение массовой концентрации, мг/дм³

8.4.1.4 Рассчитать относительную систематическую составляющую погрешности измерений массовой концентрации фенола по формуле (2):

$$\Delta = \frac{\omega_{cp} - \omega_{amm}}{\omega_{amm}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где ω_{amm} - аттестованное значение массовой концентрации, $\text{мг}/\text{дм}^3$

8.4.1.5 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если относительная систематическая составляющая погрешности измерений массовой концентрации фенола не превышает $\pm 10 \%$.

8.4.2 Определение предела допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола

8.4.2.1 Вычисляют относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола (ОСКО), используя значения массовой концентрации, полученные в п. 8.4.1:

$$OSKO = \frac{1}{\omega_{cp}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=5} (\omega_i - \omega_{cp})^2}{n \cdot (n-1)}} \times 100 \% \quad (3)$$

8.4.2.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если относительное среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации фенола в каждом из аттестованных растворов не превышает 5 %.

8.4.3 Определение предела обнаружения фенола

8.4.3.1 Используя полученную в пункте 8.4.1.2 градуировочную зависимость для фенола провести 10ти кратные измерения воды 2-й степени чистоты.

8.4.3.2 Рассчитать среднее арифметическое значение массовой концентрации фона фенола по формуле (4):

$$\omega_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^{10} \omega_i}{10} \quad (4)$$

где ω_i - измеренное значение массовой концентрации, $\text{мг}/\text{дм}^3$

8.4.3.3 По полученным результатам находят среднеквадратическое отклонение фона фенола по формуле (5):

$$CKO = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\omega_i - \omega_{cp})^2}{n-1}} \quad (5)$$

где ω_i - измеренное значение массовой концентрации, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

ω_{cp} - среднее значение массовой концентрации, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

n - число измерений массовой концентрации.

8.4.3.4 За предел обнаружения по 3σ -критерию принимают утроенное абсолютное значение СКО. Предел обнаружения (ПрО) определяют по формуле (6):

$$\text{ПрО} = 3 \times \text{СКО, мг/дм}^3 \quad (6)$$

где СКО - стандартное отклонение фона, мг/дм³.

8.4.3.5 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если рассчитанная величина предела обнаружения для фенола не превышает 0,0050 мг/дм³.

8.4.4 Определение отношения «сигнал/шум»

8.4.4.1 Поместите кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм, заполненную водой 2-й степени чистоты, в отделение для образцов.

8.4.4.2 Установите:

- для спектрометра люминесцентного LS 45 длину волны возбуждения 260 нм, длину волны эмиссии 300 нм, ширину щелей обоих монохроматоров 10 нм, в канал эмиссии установите светофильтр с 28 % пропусканием;

- для спектрометра люминесцентного LS 55 длину волны возбуждения 260 нм, длину волны эмиссии 300 нм, ширину щели монохроматора возбуждения 10 нм, ширину щели монохроматора эмиссии 7 нм.

8.4.4.3 Запустите процесс измерения Рамановской линии воды 2-й степени чистоты. По окончании процесса отобразится результат измерения «сигнал/шум».

8.4.4.4 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если значение «сигнал/шум» не менее 500:1.

9 Оформление результатов поверки

9.1 Спектрометры, прошедшие поверку с положительным результатом, признаются годными и допускаются к применению. На них выдаются свидетельства о поверке установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 «ГСИ. Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения», и спектрометр допускают к эксплуатации.

9.2 При отрицательных результатах поверки спектрометры признаются негодными, не допускаются к применению и на них выдается «Извещение о непригодности» с указанием причин в соответствии с требованиями ПР 50.2.006-94.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИОФИ»

А.В. Иванов

Инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

А.Н. Шобина

Инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

П.С. Мальцев

Инженер 2 категории ФГУП «ВНИИОФИ»

В.Н. Котиков

ПРИЛОЖЕНИЕ А
к Методике поверки «Спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55»

ПРОТОКОЛ
первичной / периодической поверки
от « » 201 года

Средство измерений: Спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55
(Наименование СИ, тип (если в состав СИ входит несколько автономных блоков

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

Зав.№ №/№ _____ Заводские номера блоков

Принадлежащее _____
Наименование юридического лица, ИНН

Проверено в соответствии с методикой поверки «ГСИ. Спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55. Методика поверки МП Д4-15», утвержденной ФГУП «ВНИИОФИ» » 9 февраля 2015 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: _____
(приведите горючий и значение влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

- температура окружающего воздуха, °С
 - относительная влажность, %
 - атмосферное давление, кПа

Получены результаты поверки метрологических характеристик:

Рекомендации _____ Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители: _____ подписи, ФИО, должность

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
к Методике поверки
«Спектрометры люминесцентные LS 45 и LS 55»

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов фенола. Аттестованные растворы фенола предназначены для поверки спектрометров люминесцентных LS 45 и LS 55. Аттестованное значение концентрации фенола в растворах находится в диапазоне от 0,01 мг/дм³ до 1 мг/дм³.

Б.2 Нормы и погрешности

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

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

Б.3 Средства измерений, приборы и реактивы

Б.3.1 Весы лабораторные, класс точности специальный (1) по ГОСТ 24104-2001

Б.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности с притертоей пробкой по ГОСТ 1770-74

Б.3.3 Пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, 29228-91.

Б.3.4 ГСО 9915-2011.

Б.3.5 Вода 2-й степени чистоты. ГОСТ Р 52501-2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

Б.4 Требования безопасности

Б.4.1 Применение ГСО 9915-2011 требует соблюдения мер предосторожности, так как данный стандартный образец является раствором фенола. Если раствор фенола попал на руки, то нужно немедленно тщательно промыть место попадания водой, так как фенол легко проникает через кожу. Фенол довольно токсичен для человека, нарушает функционирование нервной системы, при воздействии на слизистую оболочку, кожу, дыхательные пути вызывает раздражение. В дальнейшем может спровоцировать онкологические заболевания. При работе с фенолом необходимо пользоваться индивидуальными средствами защиты (респираторы, резиновые перчатки, защитные очки, спецодежда), а также соблюдать правила личной гигиены. Все рабочие помещения должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Работы с фенолом следует проводить в вытяжном шкафу лаборатории.

Б.5 Требования к квалификации оператора

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

Б.6 Условия приготовления аттестованных растворов фенола

Б.6.1 Приготовление аттестованных растворов фенола проводят при соблюдении в лаборатории следующих условий:

- температура окружающего воздуха $20 \pm 5, ^\circ\text{C}$
- атмосферное давление 96 - 104, кПа
- относительная влажность воздуха $60 \pm 15, \%$

Б.6.2 Приготовленные аттестованные растворы фенола следует хранить в колбах с хорошо притертыми пробками при температуре $20 \pm 2, ^\circ\text{C}$, вдали от прямых солнечных лучей. Растворы фенола устойчивы в течение 1 недели.

Б.7 Приготовление аттестованных растворов фенола

Из раствора с концентрацией фенола 1 г/дм³ (ГСО 9915-2011) отбирают аликвоту в 1 см³ и переносят в колбу на 100 см³. Колбу доводят водой 2-й степени чистоты до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученный исходный раствор имеет концентрацию фенола 10 мг/дм³.

Из исходного раствора с концентрацией фенола 10 мг/дм³ готовят аттестованные растворы № 2 и № 3 с концентрациями фенола 0,1 мг/дм³ и 1 мг/дм³ посредством отбора аликвот в 1 см³ и 10 см³, соответственно, и переноса их в колбы на 100 см³. Колбы доводят водой 2-й степени чистоты до метки и перемешивают содержимое колб, переворачивая их 10 раз.

Из аттестованного раствора № 3 с концентрацией фенола 1 мг/см³ отбирают аликвоту в 1 см³ и переносят в колбу на 100 см³. Колбу доводят водой 2-й степени чистоты до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая её 10 раз. Полученный аттестованный раствор № 1 имеет концентрацию фенола 0,01 мг/см³.

Б.8 Оценка метрологических характеристик аттестованных растворов фенола

Б.8.1 Значения пределов абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола (ΔA) в аттестованных растворах, рассчитанные по формуле (1), приведены в таблице 1.

$$\Delta A = (\delta \cdot X)/100 \quad (1)$$

где δ - относительная погрешность приготовления аттестованных растворов, рассчитываемая по формуле (2):

X - концентрация приготовленных растворов;

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2} \quad (2)$$

Б.8.2 Относительная погрешность приготовления аттестованных растворов рассчитывается по формулам 3 и 4:

$$\delta_1 = (\Delta V_k / V_k) \cdot 100, \% \quad (3)$$

$$\delta_2 = (\Delta V_n / V_n) \cdot 100, \% \quad (4)$$

где ΔV_k - погрешность измерений объема мерной колбы, (берется в соответствии с ГОСТ 1770-74);

V_k - объем мерной колбы, см³;

ΔV_n - погрешность измерений объема пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, 29228-91;

V_n - объем дозирования пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, 29228-91, см³.

Б.9 Оформление результатов

Б.9.1 Рассчитанные значения метрологических характеристик приготовленных аттестованных растворов фенола приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов фенола

№ аттестованного раствора	Концентрация раствора, мг/дм ³	Абсолютная погрешность аттестованного значения растворов фенола, ΔA , мг/дм ³
1	0,01	0,0002
2	0,1	0,0021
3	1	0,0158