

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ –
ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)**

СОГЛАСОВАНО

**Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**



Е.П. Собина

02 2024 г.

**«ГСИ. Спектрометры атомно-эмиссионные
с индуктивно-связанной плазмой ICP. Методика поверки»**

МП 12-241-2024

Екатеринбург

2024

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 **РАЗРАБОТАНА** Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)
- 2 **ИСПОЛНИТЕЛЬ** и.о. зав. лабораторией 241 Голынец О.С.
- 3 **СОГЛАСОВАНА** директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в феврале 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Общие положения | 4 |
| 2 | Нормативные ссылки | 5 |
| 3 | Перечень операций поверки средства измерений | 6 |
| 4 | Требования к условиям проведения поверки | 6 |
| 5 | Требования к специалистам, осуществляющим поверку | 6 |
| 6 | Метрологические и технические требования к средствам поверки | 6 |
| 7 | Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки..... | 7 |
| 8 | Внешний осмотр средства измерений | 8 |
| 9 | Подготовка к поверке и опробование средства измерений..... | 8 |
| 10 | Проверка программного обеспечения средства измерений..... | 9 |
| 11 | Определение метрологических характеристик средства измерений | 9 |
| 12 | Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям..... | 10 |
| 13 | Оформление результатов поверки..... | 11 |
| | Приложение А | 12 |

| | |
|--|-----------------------|
| Государственная система обеспечения единства измерений Спектрометры атомно-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой ICP. Методика поверки | МП 12-241-2024 |
|--|-----------------------|

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой ICP (далее – спектрометры), производства «Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd», Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка спектрометров должна осуществляться в соответствии с требованиями настоящей методики поверки.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость спектрометров к государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 согласно государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.02.2021 года № 148 с внесением изменений в приложение А к государственной поверочной схеме, утвержденным приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.05.2021 года № 761.

1.3 Настоящая методика поверки применяется для поверки спектрометров, используемых в качестве рабочих средств измерений. Передача единицы осуществляется методом прямых измерений массовой концентрации элементов в стандартных образцах.

1.4 В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

| Наименование характеристики | Значение для модели | | |
|---|---------------------|---------|---------|
| | ICP2060T | ICP3000 | ICP3200 |
| Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ), мкг/дм ³ , не более | | | |
| - марганца (Mn, $\lambda=257,610$ нм) | | | |
| аксиальное наблюдение | - | - | 0,5 |
| радиальное наблюдение | 10 | 1,0 | 1,0 |
| - бария (Ba, $\lambda=455,403$ нм) | | | |
| аксиальное наблюдение | - | - | 0,2 |
| радиальное наблюдение | 3 | 0,5 | 0,5 |
| - цинка (Zn, $\lambda=213,856$ нм) | | | |
| аксиальное наблюдение | - | - | 0,5 |
| радиальное наблюдение | 10 | 1,0 | 1,0 |
| Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала ¹⁾ , % | 1,5 | 1,0 | 0,5 |
| ¹⁾ Для аксиального и радиального наблюдения по контрольному раствору с массовой концентрацией цинка 1000 мкг/дм ³ | | | |

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы следующие ссылки:

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 г. №2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»;

Приказ Минтруда России № 903н от 15.12.2020 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.02.2021 года № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.05.2021 года № 761 «О внесении изменения в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148»

ГОСТ 12.2.007.0–75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности».

3 Перечень операций поверки средства измерений

3.1 При поверке спектрометров должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

| Наименование операции | Обязательность проведения операций при | | Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки |
|---|--|-----------------------|--|
| | первичной поверке | периодической поверке | |
| Внешний осмотр | да | да | 8 |
| Подготовка к поверке и опробование | да | да | 9 |
| Проверка программного обеспечения | да | да | 10 |
| Определение метрологических характеристик: - пределов обнаружения; - относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала | да да | да да | 11 |
| Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям | да | да | 12 |

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы одной из операций поверка прекращается, спектрометр бракуется.

3.3 Проведение поверки в сокращенном объеме не допускается.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 25
- относительная влажность воздуха, %, не более 70

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке спектрометров допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обученные работе со спектрометром.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

| Операции поверки, требующие применения средств поверки | Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки | Перечень рекомендуемых средств поверки |
|---|--|---|
| Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование | Диапазоны измерений температуры и относительной влажности не менее требуемых по п.4. Допускаемая абсолютная погрешность измерений температуры ± 2 °С, относительной влажности $\pm 5,0$ %. | Гигрометр Rotronic HygroPalm, рег. № 26379-04 |
| Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений | Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов марганца (II) от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ % | Стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) (НК-ЭК) ГСО 7875-2000 |
| | Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов бария от 0,95 до 1,05 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ % | Стандартный образец состава раствора ионов бария ГСО 7760-2000 |
| | Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов цинка от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ % | Стандартный образец состава водного раствора ионов цинка (НК-ЭК) ГСО 7837-2000 |
| | Вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005; | |
| | Колбы исполнения 2-250-2, 2-200-2 2 класс точности по ГОСТ 1770-74; | |
| | Пипетки исполнения 1-2-1, 1-10-1 2 класс точности по ГОСТ 29169-91; | |
| | Стакан стеклянный по ГОСТ 23932-90; | |
| Кислота азотная концентрированная ч.д.а. по ГОСТ 4461-77. | | |

6.2. Средства измерений должны быть поверены. Стандартные образцы должны иметь действующие паспорта.

6.3 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого спектрометра с требуемой точностью.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России от 15.12.2020 г. № 903н, требования ГОСТ 12.2.007.0.

7.2 Поверитель перед проведением поверки должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на спектрометр и пройти обучение по охране труда на месте проведения поверки.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре должны быть установлены:

- соответствие внешнего вида спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений и дефектов, ухудшающих внешний вид спектрометра и препятствующих его применению;
- соответствие комплектности спектрометра, указанной в руководстве по эксплуатации (за исключением запасных и других частей, не влияющих на метрологические характеристики);
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 При установлении дефектности, препятствующей нормальному использованию спектрометра, его бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Подготовка к проведению поверки

9.1.1 Провести контроль условий поверки с помощью гигрометра в соответствии с таблицей 3.

9.1.2 Включить спектрометр и дождаться завершения процедуры самотестирования, которая производится автоматически после включения питания спектрометра и запуска программного обеспечения. В случае успешного прохождения самотестирования на экране монитора появляется стартовое окно программы управления спектрометра.

9.2 Подготовить растворы для проведения поверки

9.2.1 Приготовить контрольный раствор №2 на основе воды для лабораторного анализа в соответствии с приложением А, используя стандартные образцы, указанные в таблице 3. Контрольный раствор №2 содержит контрольные элементы со следующими массовыми концентрациями:

Zn – 500 мкг/дм³;

Mn – 50 мкг/дм³;

Ba – 10 мкг/дм³.

Контрольным раствором №1 является вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки.

9.3 Опробование

9.3.1 При опробовании проверить работоспособность органов управления и регулировки спектрометра в соответствии с РЭ.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 При проведении поверки выполнить операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Для однозначной идентификации программного обеспечения (далее – ПО) достаточно определения только номера версии (идентификационного номера).

10.2 Номер версии ПО может быть выведен в окне программного обеспечения спектрометра при обращении к подпункту меню «Help» → «About».

10.3 Номера версий ПО должны быть не ниже приведенных в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения ПО

| Идентификационные данные (признаки) | Значение |
|---|---------------|
| Идентификационное наименование ПО | Skyray ICP |
| Номер версии (идентификационный номер) ПО | не ниже 2.0.2 |
| Цифровой идентификатор ПО | - |

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение пределов обнаружения

Определение пределов обнаружения провести с использованием контрольных растворов №1 и №2, приготовленных по приложению А.

С помощью контрольных растворов №1 и №2 построить градуировочные характеристики для контрольных элементов цинка, марганца и бария для аксиального обзора и для радиального обзора используя длины волн, указанные в таблице 5.

Таблица 5 – Установки спектрометра при проверке метрологических характеристик - длины волн и обзор плазмы

| № п/п | Элемент | Длина волны, нм | Обзор плазмы |
|-------|---------------|-----------------|-----------------------|
| 1 | Цинк (Zn) | 213,856 | Аксиальный/Радиальный |
| 2 | Марганец (Mn) | 257,610 | Аксиальный/Радиальный |
| 5 | Барий (Ba) | 455,403 | Аксиальный/Радиальный |

Используя полученные градуировочные характеристики провести по десять измерений концентрации контрольных элементов (Zn, Mn, Ba), используя в качестве пробы воду для лабораторного анализа (контрольный раствор №1).

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала провести по цинку, марганцу и барии в вариантах аксиального и радиального обзора наблюдения за плазмой с использованием контрольного раствора №2, приготовленного по приложению А.

Провести по десять измерений интенсивности спектральных линий цинка, марганца и бария на длинах волн, указанных в таблице 5 для контрольного раствора №2 в режиме радиального обзора и в режиме аксиального обзора.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 По результатам, полученным по 11.1, рассчитать среднее арифметическое значение концентрации (\bar{X}_j , мкг/дм³) и среднее квадратическое отклонение (S_j , мкг/дм³) для каждого элемента по формулам:

$$\bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij}}{n} \quad (1)$$

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n-1}} \quad (2)$$

где X_{ij} – результат i -го измерения концентрации j -го элемента в контрольном растворе №1, мкг/дм³;

n – количество измерений концентрации j -го элемента в контрольном растворе №1.

По полученному по формуле 2 значению среднего квадратического отклонения результатов измерений концентрации элементов рассчитать предел обнаружения (C_{oj} , мкг/дм³) каждого проверяемого элемента по формуле

$$C_{oj} = 3 \cdot S_j \quad (3)$$

Полученные значения пределов обнаружения не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.2 Для каждого результата измерений, полученного по 11.2, рассчитать среднее арифметическое значение интенсивности выходного сигнала (\bar{I}_j , усл. ед) и относительное среднее квадратическое отклонение (S_{oj} , %) по формулам:

$$\bar{I}_j = \frac{\sum_{i=1}^n I_{ij}}{n} \quad (4)$$

$$S_{oj} = \frac{100}{\bar{I}_j} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I}_j - I_{ij})^2}{n-1}} \quad (5)$$

где I_{ij} – результат i -го измерения интенсивности выходного сигнала для j -го элемента, усл. ед.;

n – количество измерений.

Полученное значение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала не должно превышать пределов, приведенных в таблице 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки спектрометр признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки и пломбирование спектрометра не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к дальнейшей эксплуатации.

13.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком.

13.6 По заявлению владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга от 31.07.2020 г № 2510, при отрицательных – извещение о непригодности к применению спектрометра.

И.о.зав. лаб. 241 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



О.С. Голынец

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Процедура приготовления контрольных растворов на основе разбавления СО

Для приготовления промежуточного и контрольного раствора используют следующее оборудование:

- колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74;
- дозаторы одноканальные или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29228-91.

А.1 Приготовление промежуточного раствора с массовой концентрацией ионов цинка 20 мг/дм³, марганца 2 мг/дм³, бария 0,4 мг/дм³:

В чистую сухую мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³, при помощи градуированной пипетки номинальной вместимостью 5 см³, строго последовательно переносят 5,00 см³ стандартного раствора Zn с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³, 0,50 см³ стандартного раствора Mn с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³, добавляют 2,5 см³ концентрированной HNO₃, добавляют приблизительно 50 см³ воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и перемешивают, переносят 0,10 см³ стандартного раствора Ba с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³, разбавляют до метки водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и тщательно перемешивают.

Примечание:

При отсутствии необходимости готовить промежуточный раствор для всех вышеперечисленных 3 ионов, стандартные растворы исключаемых ионов в промежуточный раствор не добавляются.

А.2 Приготовление контрольного раствора №2 с массовой концентрацией ионов цинка 500 мкг/дм³, марганца 50 мкг/дм³ и бария 10 мкг/дм³:

В чистую сухую мерную колбу вместимостью 200 см³, при помощи пипетки переносят 5,00 см³ промежуточного раствора, приготовленного по пункту А.1, 2 см³ концентрированной HNO₃, разбавляют до метки водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и тщательно перемешивают.

Промежуточный раствор может храниться в колбе с притертой пробкой 3 месяца при температуре (20±5) °С, избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.

Примечание:

Действительное значение массовой концентрации ионов C_1 в приготовленных растворах рассчитывается по формуле:

$$C_1 = \frac{V_{al0}}{V_k} \cdot C_0 \quad (A.1)$$

где C_0 – массовая концентрация элемента в стандартном растворе (действительное значение указано в паспорте), мг/дм³;

V_0 – объем аликвоты исходного раствора стандартного образца, см³

V_k – объем приготовленного раствора (объем используемой мерной колбы), см³.