

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



Е.П. Собина

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

## 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 $3\sigma$ ), мкг/дм <sup>3</sup> , не более			
- марганца (Mn, $\lambda=257,610$ нм)	-	-	0,5
аксиальное наблюдение			
радиальное наблюдение	10	1,0	1,0
- бария (Ba, $\lambda=455,403$ нм)	-	-	0,2
аксиальное наблюдение			
радиальное наблюдение	3	0,5	0,5
- цинка (Zn, $\lambda=213,856$ нм)	-	-	0,5
аксиальное наблюдение			
радиальное наблюдение	10	1,0	1,0
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала <sup>1)</sup> , %	1,5	1,0	0,5

<sup>1)</sup> Для аксиального и радиального наблюдения по контрольному раствору с массовой концентрацией цинка 1000 мкг/дм<sup>3</sup>

## 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 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 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 $\text{г}/\text{дм}^3$ , 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 $\text{мг}/\text{см}^3$ , 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 $\text{г}/\text{дм}^3$ , 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:

$Zn - 500 \text{ мкг/дм}^3$ ;

$Mn - 50 \text{ мкг/дм}^3$ ;

$Va - 10 \text{ мкг/дм}^3$ .

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 барнию 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/дм<sup>3</sup>) и среднее квадратическое отклонение ( $S_j$ , мкг/дм<sup>3</sup>) 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/дм<sup>3</sup>;

$n$  – 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/дм<sup>3</sup>) 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 притертым 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/дм<sup>3</sup>, марганца 2 мг/дм<sup>3</sup>, бария 0,4 мг/дм<sup>3</sup>:

В чистую сухую мерную колбу с притертым пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup>, при помощи градуированной пипетки номинальной вместимостью 5 см<sup>3</sup>, строго последовательно переносят 5,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора Zn с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм<sup>3</sup>, 0,50 см<sup>3</sup> стандартного раствора Mn с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм<sup>3</sup>, добавляют 2,5 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, добавляют приблизительно 50 см<sup>3</sup> воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и перемешивают, переносят 0,10 см<sup>3</sup> стандартного раствора Ba с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>, марганца 50 мкг/дм<sup>3</sup> и бария 10 мкг/дм<sup>3</sup>:

В чистую сухую мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, при помощи пипетки переносят 5,00 см<sup>3</sup> промежуточного раствора, приготовленного по пункту А.1, 2 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub>, разбавляют до метки водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и тщательно перемешивают.

Промежуточный раствор может храниться в колбе с притертым пробкой 3 месяца при температуре (20±5) °C, 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/дм<sup>3</sup>;

$V_{al0}$  – объем аликовты исходного раствора стандартного образца, см<sup>3</sup>

$V_k$  – объем приготовленного раствора (объем используемой мерной колбы), см<sup>3</sup>.