

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
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

2025 г.

«ГСИ. Спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой Plasma 3500. Методика поверки»

МП 111-251-2024

г. Екатеринбург
2025 г.

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 – ведущий инженер лаб. 251, Засухин А.С.
3. СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2025 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	7
7	Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	8
8	Внешний осмотр средства измерений	8
9	Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8
10	Проверка программного обеспечения средства измерений	8
11	Определение метрологических характеристик средства измерений.....	9
12	Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	9
13	Оформление результатов поверки	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	11

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой Plasma 3500 (далее – спектрометры) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость спектрометров обеспечивается:

– к ГЭТ 176-2019 «Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

и (или)

– к ГЭТ 217-2018 «Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов» в соответствии с приказом Росстандарта от 01.11.2019 г. № 2605 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в водных растворах»

и (или)

– ГЭТ 196-2023 «Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов» путем применения стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 07.08.2023 г. № 1569 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, а также флуоресценции в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов».

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки спектрометров, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ), мкг/дм ³ , не более	
- бария (Ba, $\lambda=455,403$ нм)	
аксиальное наблюдение	0,4
радиальное наблюдение	2,0
- марганца (Mn, $\lambda=257,610$ нм)	
аксиальное наблюдение	0,4
радиальное наблюдение	2,0
- никеля (Ni, $\lambda=231,604$ нм)	
аксиальное наблюдение	5,0
радиальное наблюдение	20,0
- цинка (Zn, $\lambda=213,856$ нм)	
аксиальное наблюдение	3,0
радиальное наблюдение	15,0
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала ¹⁾ , %	1,0

¹⁾ Для аксиального и радиального наблюдения по контрольному раствору с массовой концентрацией цинка 1000 мкг/дм³

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- Приказ Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;
 - Приказ Росстандарта от 01.11.2019 № 2605 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в водных растворах»;
 - Приказ Росстандарта от 07.08.2023 г. № 1569 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, а также флуоресценции в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов»;
 - Приказ Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;
 - ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия;
 - ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия;
 - ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.
- Общие требования;
- 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 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 средства измерений	да	да	11
Определение предела обнаружения элементов	да	да	11.1
Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала	да	да	11.2
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, поверка прекращается, и выполняются операции по п. 13.4.

3.3 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для одного из режимов наблюдения плазмы спектрометра (проверка в сокращенном объеме): аксиального или радиального. Данную информацию приводят в сведениях о поверке.

3.4 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для меньшего числа элементов (проверка в сокращенном объеме). В данном случае поверка выполняется не менее чем по двум элементам в соответствии с таблицей 1. Данную информацию приводят в сведениях о поверке.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды: от +15 °C до +25 °C
- относительная влажность: не более 80 %

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке спектрометров допускаются лица, прошедшие обучение в качестве поверителя, изучившие РЭ на спектрометры и настоящую методику поверки.

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 и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от плюс 10 °C до плюс 30 °C с абсолютной погрешностью не более 1 °C; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 10 % до 90 %, с абсолютной погрешностью не более ±3 %	Термогигрометры электронные «CENTER» моделей 310, 311, 313, 314, 315, 316 (рег. № 22129-09)
п.11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Контрольные растворы, приготовленные в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки; Вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005	
Приложение А	<p>Стандартный образец (далее – СО) состава раствора ионов бария: интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов бария от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1 %;</p> <p>СО состава раствора марганца: интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации марганца от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1 %;</p> <p>СО состава раствора никеля: интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации никеля от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1 %;</p> <p>СО состава раствора цинка: интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации цинка от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1 %;</p> <p>Вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005;</p> <p>Колбы мерные вместимостью 100,0 см³ не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74;</p> <p>Пипетки градуированные вместимостью 1,0 и 5,0 см³ не ниже 2 класса по ГОСТ 29227-91</p>	<p>ГСО 7760-2000 ГСО 12008-2022</p> <p>ГСО 7875-2000 ГСО 10954-2017</p> <p>ГСО 7785-2000 ГСО 7873-2000 ГСО 11125-2018</p> <p>ГСО 7770-2000 ГСО 11243-2018 ГСО 12383-2023</p>

Примечание – Допускается использовать при поверке другие средства измерений утвержденного типа и поверенные, стандартные образцы утвержденного типа с действующими паспортами, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.

6.2 СО, применяемые для поверки, не должны содержать серную кислоту и (или) сульфат-ионы.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- наличие обозначения и заводского номера, четкость маркировки, а также отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность спектрометра.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре спектрометра выявлены повреждения или дефекты, способные оказывать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с п.6 настоящей методики поверки.

9.2 Перед проведением поверки спектрометр готовят к работе в соответствии с РЭ, проверяют работоспособность органов управления и регулировки спектрометра.

9.3 При включении спектрометра должны отсутствовать сообщения об ошибках.

9.4 Основные инструментальные параметры работы спектрометра задают в соответствии с п. 8.3 «Создание метода» РЭ.

9.5 Стандартные образцы готовят к поверке в соответствии с их паспортами.

9.6 Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) спектрометра: запускают ПО на управляющем компьютере; в строке команд выбирают пункт «Справка»; в открывшемся меню выбирают пункт «О программе». В открывшемся окне считывают идентификационное наименование ПО и номер версии ПО. Наименование и номер версии ПО спектрометра должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО комплекса

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ICP Expert
Номер версии ПО (идентификационный номер ПО)	2.X.Y.Z ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	-

¹⁾ «X», «Y», «Z» не относятся к метрологически значимой части ПО и могут принимать буквенные и числовые (целочисленные) значения от 0 до 99.

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение предела обнаружения элементов

11.1.1 При определении пределов обнаружения проводят измерения для контрольных элементов на длинах волн, указанных в таблице 5.

Таблица 5 – Перечень контрольных элементов, длин волн их спектральных линий, режимов обзора плазмы при проведении поверки

№ п/п	Элемент	Длина волны, нм	Режим обзора плазмы
1	Барий (Ba)	455,403	Аксиальный/Радиальный
2	Марганец (Mn)	257,610	Аксиальный/Радиальный
3	Никель (Ni)	231,604	Аксиальный/Радиальный
4	Цинк (Zn)	213,856	Аксиальный/Радиальный

11.1.2 Последовательно подавая на вход системы ввода спектрометра контрольный раствор № 1 и контрольный раствор № 2, приготовленные в соответствии с приложением А настоящей методики поверки, строят градуировочные зависимости для контрольных элементов при заданных режимах наблюдения плазмы.

11.1.3 При помощи воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки промывают систему ввода пробы спектрометра не менее 10 минут.

11.1.4 Подают на вход системы ввода спектрометра контрольный раствор № 1 в качестве пробы. Проводят измерения массовой концентрации контрольных элементов не менее 10 раз (10 реплик) для аксиального и радиального режимов наблюдения плазмы. Результаты измерений массовой концентрации элементов при заданном режиме наблюдения плазмы заносят в протокол произвольной формы.

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала

11.2.1 Подают на вход системы ввода спектрометра контрольный раствор № 2, приготовленный в соответствии с приложением А настоящей методики поверки. Проводят измерения интенсивности спектральной линии для цинка на длине волны 213,856 нм не менее 10 раз (10 реплик) для аксиального и радиального режимов наблюдения плазмы. Результаты измерений интенсивности спектральной линии цинка заносят в протокол произвольной формы.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Используя значения, полученные в п. 11.1 настоящей методики поверки, рассчитывают значения предела обнаружения для i -го элемента при заданном режиме наблюдения плазмы ПО_i , мкг/дм³, по формуле (критерий 3 σ)

$$\text{ПО}_i = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{n - 1}}, \quad (1)$$

где n – количество измерений;

C_{ij} – j -й результат измерений массовой концентрации i -го элемента в воде при заданном режиме наблюдения плазмы, мкг/дм³;

\bar{C}_i – среднеарифметическое результатов измерений массовой концентрации i -го элемента в воде при заданном режиме наблюдения плазмы, мкг/дм³.

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij}}{n}. \quad (2)$$

Полученные значения предела обнаружения спектрометра для контрольных элементов при заданном режиме наблюдения плазмы не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

12.2 Используя значения, полученные в п. 11.2 настоящей методики поверки, рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений интенсивности спектральной линии цинка на длине волны 213,856 нм S_i , %, при аксиальном и радиальном режимах наблюдения плазмы по формуле

$$S_i = \frac{100}{\bar{I}_i} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (I_{ij} - \bar{I}_i)^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где n – количество измерений;

I_{ij} – j -й результат измерений интенсивности линии цинка в контрольном растворе № 2 для аксиального или радиального режимов наблюдения плазмы, имп/с;

\bar{I}_i – среднеарифметическое результатов измерений интенсивности линии цинка в контрольном растворе № 2 для аксиального или радиального режимов наблюдения плазмы, имп/с

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{j=1}^n I_{ij}}{n}. \quad (4)$$

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений интенсивности спектральной линии цинка на длине волны 213,856 нм при аксиальном и радиальном режимах наблюдения плазмы не должны превышать значения, приведенного в таблице 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки спектрометр признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на спектрометры не предусмотрено. Пломбирование спектрометров не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к применению.

13.5 По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, аккредитованное на поверку лицо, проводившее поверку, в случае положительных результатов поверки выдает свидетельство о поверке, оформленное в соответствии с требованиями к содержанию свидетельства о поверке, утвержденными действующими на момент проведения поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений или в случае отрицательных результатов поверки выдает извещения о непригодности к применению средства измерений.

13.6 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком. В сведениях о результатах поверки приводят данные об объеме проведенной поверки.

Ведущий инженер лаб. 251 УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Засухин А.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Процедура приготовления контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов используются стандартные образцы растворов элементов по п. 6 настоящей методики поверки, мерные колбы вместимостью 100,0 см³ не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74, градуированные пипетки вместимостью 1,0 и 5,0 см³ не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227-91, вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.

А.1 Контрольный раствор № 1 представляет собой воду для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.

А.2 Приготовление промежуточного раствора бария с массовой концентрацией 10 мг/дм³.

При помощи градуированной пипетки вместимостью 1,0 см³ отбирают 1,0 см³ стандартного образца раствора бария по п. 6 настоящей методики поверки и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

А.3 Действительное значение массовой концентрации бария в промежуточном растворе C_i , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_k}, \quad (A.1)$$

где C_0 – аттестованное значение массовой концентрации элемента в стандартном образце (паспорт СО), мг/дм³;

V_0 – объем исходного раствора стандартного образца см³;

V_k – объем приготовленного раствора (колбы), см³.

А.4 Приготовление промежуточного раствора марганца с массовой концентрацией 10 мг/дм³.

При помощи градуированной пипетки вместимостью 1,0 см³ отбирают 1,0 см³ стандартного образца раствора марганца по п. 6 настоящей методики поверки и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

А.5 Действительное значение массовой концентрации марганца в промежуточном растворе C_i , мг/дм³ рассчитывают по формуле А.1.

А.6 Контрольный раствор № 2 представляет собой многоэлементный водный раствор, содержащий: барий (массовая концентрация 0,25 мг/дм³), марганец (массовая концентрация 0,5 мг/дм³), цинк (массовая концентрация 1 мг/дм³) и никель (массовая концентрация 1 мг/дм³).

Для приготовления контрольного раствора № 2 при помощи градуированных пипеток вместимостью 1,0 и 5,0 см³ последовательно отбирают 2,5 см³ промежуточного раствора бария (по п. А.2), 5,0 см³ промежуточного раствора марганца (по п. А.4), 0,1 см³ стандартного образца раствора цинка (по п. 6 настоящей методики поверки), 0,1 см³ стандартного образца раствора никеля (по п. 6 настоящей методики поверки) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

А.7 Действительное значение массовой концентрации цинка и никеля в контрольном растворе № 2, мг/дм³, рассчитывают по формуле А.1, массовых долей бария и марганца – по аналогии с формулой А.1, используя действительные значения массовой концентрации бария и марганца в соответствующих промежуточных растворах по пп. А.2-А.4.

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов не превышает 2 %.

Примечание – Допускается приготовление контрольных и промежуточных растворов путем последовательного разбавления соответствующих стандартных образцов раствора элементов водой по ГОСТ Р 52501-2005 с иным шагом разбавления.

При отсутствии необходимости приготовления промежуточных и контрольного растворов для всех элементов (барий, марганец, никель, цинк), стандартные образцы растворов исключаемых элементов в соответствующие растворы не добавляются.