

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



2024 г.

«ГСИ. Анализаторы углерода и серы МЕТАВАК CS.

Методика поверки»

МП 60-251-2024

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 зам. зав. лаб. 251, Вострокнутова Е.В.
- 3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Общие положения	4
2 Нормативные ссылки	5
3 Перечень операций поверки	5
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	9
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9
10 Проверка программного обеспечения средства измерений	9
11 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	9
12 Оформление результатов поверки	12

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы углерода и серы МЕТАВАК CS (далее – анализаторы), изготавливаемые ООО НПО «Эксан», Россия, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка анализаторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость анализаторов обеспечивается к:

- ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» путем применения стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. №148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;

- ГЭТ 3-2020 «Государственному первичному эталону единицы массы (килограмм)» в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 04.07.2022 № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы», использованием стандартных образцов, аттестованных путем проведения межлабораторного эксперимента, согласно приказа Минпромторга России от 28.08.2020 № 2905, посредством применения поверенных средств измерений, прослеживаемых к соответствующим эталонам.

1.3 В настоящей методике реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки анализаторов, 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 для модификации		
	CS-10	CS-20	CS-30
Диапазон измерений массовой доли углерода ¹⁾ , %	от 0,001 до 35,0	от 0,001 до 35,0	от 0,001 до 35,0
Диапазон измерений массовой доли серы ¹⁾ , %	-	от 0,001 до 40,0	от 0,001 до 0,5
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, %			
- C(H)	2	2	2
- C(L)	6	6	6
- S(H)	-	2	-
- S(L)	-	6	6
Предел обнаружения ²⁾ , мг, не более			
- C	0,004	0,004	0,004
- S	-	0,003	0,003
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой			

Наименование характеристики	Значение для модификации		
	CS-10	CS-20	CS-30
доли углерода ¹⁾ , %:			
- от 0,001 % до 0,05 % включ.	± 25,0	± 25,0	± 25,0
- св. 0,05 % до 0,5 % включ.	± 10,0	± 10,0	± 10,0
- св. 0,5 % до 5,0 % включ.	± 6,0	± 6,0	± 6,0
- св. 5,0 % до 35,0 % включ.	± 3,0	± 3,0	± 3,0
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы ¹⁾ , %:			
- от 0,001 % до 0,02 % включ.	-	± 25,0	± 25,0
- св. 0,02 % до 0,5 % включ.	-	± 10,0	± 10,0
- св. 0,5 % до 40,0 % включ.		± 3,0	-
¹⁾ установлен при градуировке анализатора стандартными образцами ГСО 6139-91, ГСО 250-91П, ГСО 11337-2019, ГСО 9683-2010, ГСО 9978-2011, ГСО 10222-2013, ГСО 666-81П, ГСО 888-93П, ГСО 10450-2014, ГСО 9683-2010			
²⁾ установлен на каналах на низкое содержание углерода и серы			

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности»;
- Приказ Росстандарта от 19.02.2021 №148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;
- Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 №2905 «Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения;
- Приказ Росстандарта Российской Федерации от 04.07.2022 №1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»;
- ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания;
- Приказ Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

3 Перечень операций поверки

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

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций поверки при		Номер пункта методики поверки
	первой поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	9
Проверка программного обеспечения	да	да	10
Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	11
Проверка относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	11.1
Проверка предела обнаружения	да	да	11.2
Определение относительной погрешности измерений массовой доли углерода и серы	да	нет *	11.3
Проверка диапазона измерений массовой доли углерода и серы	да	нет *	11.4

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, поверка прекращается, анализатор бракуется и выполняются операции по п. 12 настоящей методики поверки.

3.3 Допускается проведение периодической поверки анализаторов углерода и серы МЕТАВАК CS-20 и анализаторов углерода и серы МЕТАВАК CS-30 для меньшего числа анализируемых элементов в соответствии с заявлением владельца анализатора с обязательным указанием информации об объёме проведённой поверки в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °C от +15 до +25
 - относительная влажность, % от 30 до 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке анализатора допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и Руководством по эксплуатации (далее – РЭ) на анализатор.

5.2 Для получения экспериментальных данных с анализатора допускается участие сервис-инженера или оператора, обслуживающего средство измерений.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно таблице 3.

Таблица 3 – Метрологические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средство измерений температуры и относительной влажности с диапазонами измерений температуры от + 15 °C до + 25 °C, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,7$ °C, диапазон измерений относительной влажности от 30 % до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности $\pm 2,5$ %	Термогигрометр электронный «CENTER» 313, рег. № 22129-09
Раздел 11.1 Проверка относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала	Стандартный образец состава цистина, интервал аттестованных значений массовой доли углерода от 29,8 % до 30,1 %, абсолютная погрешность при $P=0,95$ от $\pm 0,3$ %, интервал аттестованных значений массовой доли серы от 26,5 % до 26,8 %, абсолютная погрешность при $P=0,95 \pm 0,3$ %; Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 УНИИМ), интервал аттестованных значений массовой доли карбоната натрия от 99,950 % до 100,000 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95 \pm 0,030$ %; Стандартный образец состава стали легированной типа АС14 (УНЛ8), интервал аттестованных значений массовой доли углерода от 0,1 % до 0,5 %, интервал абсолютной погрешности при $P=0,95$ от $\pm 0,0024$ % до $\pm 0,005$ %, интервал аттестованных значений массовой доли серы от 0,1 % до 0,3 %, интервал абсолютной погрешности при $P=0,95$ от $\pm 0,0018$ % до $\pm 0,005$ %	ГСО 11337-2019 ГСО 10450-2014 ГСО 250-91П
Раздел 11.2 Проверка	Стандартные образцы с массовой долей углерода	

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
ка предела обнаружения	от 0,001 % до 0,05 % включ., $\delta = \pm 12,5 \%$ Стандартные образцы с массовой долей серы от 0,001 % до 0,02 % включ., $\delta = \pm 12,5 \%$	ГСО 666-81П ГСО 888-93П ГСО 666-81П ГСО 888-93П
Раздел 11.3 Определение относительной погрешности измерений массовой доли углерода и серы	Стандартные образцы с массовой долей углерода от 0,001 % до 0,05 % включ., $\delta = \pm 12,5 \%$ св. 0,05 % до 0,5 % включ., $\delta = \pm 5,0 \%$ св. 0,5 % до 5,0 % включ., $\delta = \pm 3,0 \%$ св. 5,0 % до 35,0 % включ., $\delta = \pm 1,5 \%$	ГСО 666-81П ГСО 888-93П ГСО 250-91П ГСО 10781-2016 ГСО 11588-2020
Раздел 11.4 Проверка диапазона измерений массовой доли углерода и серы	Стандартные образцы с массовой долей серы от 0,001 % до 0,02 % включ., $\delta = \pm 12,5 \%$ св. 0,02 % до 0,5 % включ., $\delta = \pm 5 \%$ св. 0,5 % до 40,0 % включ., $\delta = \pm 1,5 \%$	ГСО 666-81П ГСО 888-93П ГСО 10781-2016 ГСО 250-91 ГСО 9978-2011 ГСО 11588-2020 ГСО 11337-2019 ГСО 9683-2010
	Средство измерений массы II (высокий) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011	Весы лабораторные электронные ВЛ-124В-С, рег. № 71442-18
Примечание – Допускается использовать при поверке другие типы стандартных образцов, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

6.2 Стандартные образцы, применяемые для поверки, должны иметь действующий паспорт, средства измерений должны быть поверены.

6.3 При выборе средств поверки рекомендуется отдавать приоритет стандартным образцам утвержденных типов с установленной прослеживаемостью к государственным первичным эталонам единиц величин того же рода.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 N 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 необходимо установить:

- соответствие внешнего вида анализатора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре анализатора выявлены повреждения или дефекты способные оказать 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 Подготавливают анализатор в соответствии с РЭ, при необходимости проводят градуировку.

9.2 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра, приведенного в таблице 3 настоящей методики поверки.

9.3 При включении анализатора осуществляется автоматическое тестирование электроники и аппаратных средств анализатора.

9.4 Стандартные образцы, используемые при поверке, подготавливают в соответствии с инструкцией по применению, средства измерений, используемые при поверке - согласно их эксплуатационной документации.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) анализатора. Идентификацию наименования и номера версии ПО проводят следующим образом: на главном экране программы нажимают вкладку «о программе». В открывшемся окне высвечивается версия ПО, проверяют номер версии.

Идентификационное наименование и номер версии ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	MetavakCS
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.X.X*
Цифровой идентификатор ПО	-

* X относится к метрологически незначимой части и принимает значения от 0 до 99

11 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

11.1 Проверка относительного среднего квадратичного отклонения (далее – ОСКО) выходного сигнала

11.1.1 Для проверки ОСКО выходного сигнала на каналах С(Н), S(Н) берут навеску

$(0,1 \pm 0,01)$ г ГСО 11337-2019 или ГСО 10450-2014 для проверки на канале С(Н), для проверки ОСКО выходного сигнала на каналах С(Л) и С(Л) берут навеску $(0,5 \pm 0,1)$ г ГСО 250-91П и проводят не менее 5 измерений выходного сигнала.

Для определения ОСКО результатов измерений массовой доли элемента с использованием ГСО 10450-2014 в виде стехиометрического соединения, содержащего углерод (в паспорте ГСО 10450-2014 указано аттестованное значение массовой доли основного компонента), аттестованное значение массовой доли углерода в ГСО 10450-2014, $\omega_{\text{атт}i}$, %, определяют по формуле

$$\omega_{\text{атт}i} = \frac{z_i \cdot Ar_i}{M} \cdot A, \quad (1)$$

где Ar_i – относительная атомная масса i -го элемента¹;

z_i – число атомов i -го элемента в молекуле соединения;

M – молярная масса основного компонента²;

A – аттестованное значение массовой доли основного компонента, %.

11.1.2 Навеску стандартного образца помещают в лодочки для сжигания и проводят измерения выходного сигнала.

11.1.3 Рассчитывают ОСКО выходного сигнала i -го элемента (S_{ri} , %) в стандартном образце по формуле

$$S_{ri} = \frac{S_i}{I_i} \cdot 100, \quad (2)$$

где S_i – среднее квадратическое отклонение результатов измерений выходного сигнала i -го элемента в стандартном образце, В·с/мг, рассчитанное по формуле

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (I_{ji}/m_{\text{в}ji} - \bar{I}_i)^2}{n-1}}, \quad (3)$$

I_{ji} – j -ый результат измерений выходного сигнала i -го элемента в стандартном образце, В·с;

$m_{\text{в}ji}$ – j -ая масса навески ГСО взятая для определения i -го элемента, измеренная на весах, мг;

n – количество измерений выходного сигнала i -го элемента в стандартном образце;

\bar{I}_i – среднее арифметическое значение результатов измерений приведенного выходного сигнала i -го элемента в стандартном образце, В·с/мг, рассчитанное по формуле

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{j=1}^n I_{ji}/m_{\text{в}ji}}{n}, \quad (4)$$

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{j=1}^n I_{ji}/m_{\text{в}ji}}{n},$$

n – количество измерений выходного сигнала i -го элемента в стандартном образце.

¹ Ar(C)=12,011 [Prohaska, T et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, vol. 94, no. 5, 2022, pp. 573-600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>];

² M(Na₂CO₃)=105,988 (значения молярных масс соединений рассчитаны на основе стехиометрии по значениям относительных атомных масс элементов, приведенным в отчете Международного Совета по теоретической и прикладной химии IUPAC [Prohaska, T et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, vol. 94, no. 5, 2022, pp. 573-600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>]

Полученные значения ОСКО выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.2 Проверка предела обнаружения

11.2.1 Для проверки предела обнаружения i -го элемента проводят не менее пяти измерений выходного фонового сигнала i -го элемента (в пустом тигле).

11.2.2 Рассчитывают СКО полученных значений выходного фонового сигнала i -го элемента ($S_{\phi i}$, В·с) по формуле

$$S_{\phi i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (Y_{\phi ji} - \bar{Y}_{\phi i})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где $Y_{\phi ji}$ – j -ый результат измерений выходного фонового сигнала i -го элемента, В·с;

$\bar{Y}_{\phi i}$ – среднее арифметическое значение выходного фонового сигнала i -го элемента, В·с, рассчитанное по формуле

$$\bar{Y}_{\phi i} = \frac{\sum_{j=1}^n Y_{ji}}{n}. \quad (6)$$

11.2.3 Далее берут навеску $(0,6 \pm 0,1)$ г стандартного образца по п.6.1 настоящей методики поверки и проводят не менее 5 измерений выходного сигнала, рассчитывают чувствительность анализатора по i -му элементу (N_i , В·с/мг) по формуле

$$N_i = \frac{\bar{I}_i \cdot 100}{C_i}, \quad (7)$$

где C_i – аттестованное значение массовой доли i -го элемента, %.

11.2.4 Рассчитывают предел обнаружения i -го элемента, $C_{i\min}$, мг, по формуле

$$C_{i\min} = \frac{3 \cdot S_{\phi i}}{N_i}. \quad (8)$$

Полученные значения пределов обнаружений элементов должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.3 Определение относительной погрешности измерений массовой доли углерода и серы

11.3.1 Для определения относительной погрешности измерений массовой доли углерода и серы проводят не менее 5 измерений массовой доли углерода и серы, используя стандартные образцы по п. 6 настоящей методики поверки. Стандартные образцы подбирают таким образом, чтобы аттестованное значение массовой доли углерода и серы попадало в каждый поверяемый поддиапазон.

11.3.2 Рассчитывают относительную погрешность измерений массовой доли углерода и серы (δ_i , %) по формуле

$$\delta_i = \frac{100}{A_i} \cdot \frac{\frac{tS_{\omega i}}{\sqrt{l}} + |\bar{\omega}_i - A_i| + |\Delta A_i|}{\left[\frac{S_{\omega i}}{\sqrt{l}} + \frac{|\bar{\omega}_i - A_i| + |\Delta A_i|}{\sqrt{3}} \right]} \cdot \sqrt{\frac{(|\bar{\omega}_i - A_i| + |\Delta A_i|)^2}{3} + \frac{S_{\omega i}^2}{l}}, \quad (9)$$

где A_i и ΔA_i – аттестованное значение массовой доли i -го элемента в стандартном образце и его абсолютная погрешность соответственно, %;

t – коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений l , равен 2,78 для $l = 5$ при $P = 0,95$;

$\bar{\omega}_i$ – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли i -го эле-

мента в стандартном образце, %, рассчитанное по формуле

$$\bar{\omega}_i = \frac{\sum_{j=1}^l \omega_{ji}}{l} , \quad (10)$$

где ω_{ji} – j -ый результат измерений массовой доли i -го элемента в стандартном образце, %;

$S_{\omega i}$ – среднее квадратическое отклонение результатов измерений массовой доли i -го элемента в стандартном образце, %, рассчитанное по формуле

$$S_{\omega i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^l (\omega_{ji} - \bar{\omega}_i)^2}{l - 1}} , \quad (11)$$

где l – количество измерений массовой доли i -го элемента в стандартном образце.

Полученные значения относительной погрешности должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.4 Проверка диапазона измерений массовой доли углерода и серы

11.4.1 Проверку диапазона измерений массовой доли углерода и серы проводят одновременно с определением относительной погрешности измерений массовой доли углерода и серы по п. 11.3 настоящей методики поверки.

11.4.2 За диапазон измерений массовой доли углерода и серы принимают диапазон приведенный в таблице 1, если по п 11.3 настоящей методики поверки получены удовлетворительные результаты.

12 Оформление результатов поверки

12.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

12.2 При положительных результатах поверки анализатор признают пригодным к применению.

12.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к применению.

12.4 Нанесение знака поверки на анализаторы не предусмотрено. Пломбирование анализаторов не предусмотрено.

12.5 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.

12.6 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

Разработчик:

Зам. зав. лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»



Е.В. Вострокутова