

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»)



**«ГСИ. Анализаторы элементные рентгенофлуоресцентные
ES. Методика поверки»**

МП 53-251-2024

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	5
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	7
9	Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8
10	Проверка программного обеспечения средства измерений	8
11	Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	8
12	Оформление результатов поверки	9
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	11

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика распространяется на Анализаторы элементные рентгенофлуоресцентные ES (далее – анализаторы), выпускаемые АО «ЭПАК-Сервис», Россия, на производственной площадке Shanghai East Electronic Co. Ltd, Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Проверка анализаторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость анализаторов к:

- ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидким 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 жидким и твердых веществах и материалах»;

- ГЭТ 208-2024 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидким и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии» путем применения стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта Российской Федерации от 10.06.2021 г. № 988 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических и элементорганических компонентов в жидким и твердых веществах и материалах».

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 модели	
	ES2400	ES2400SCI
Предел обнаружения, млн^{-1} (мг/кг), не более		
- сера	0,50	0,50
- хлор	0,18	0,18
- кремний	1,50	-
- фосфор	1,00	-
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, %		
- сера	0,5	0,5
- хлор	1,0	1,0
- кремний	1,0	-
- фосфор	1,0	-

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 Министерства труда и Социальной защиты Российской Федерации от 15.12.2020 г. № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;

- 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 Росстандарта от 10.06.2021 №988 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических и элементорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

3 Перечень операций поверки

3.1 Для поверки 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 средства измерений	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
Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	11.1
Определение предела обнаружения	да	да	11.2

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

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °C от +15 до +35

- относительная влажность (при температуре 85

30 °C), %, не более

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

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

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: диапазон измерений температуры от +15 °С до +35 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,3$ °С, диапазон измерений относительной влажности от 0 % до 85 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности ± 2 %	Термогигрометр ИВА-6 модификации ИВА-6А-КП-Д, рег. № 46434-11
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Стандартный образец массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (НК-ЭК), интервал аттестованных значений массовой концентрации кремния от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 2,0$ %; Стандартный образец массовой доли фосфора в нефтепродуктах (СО ФН-ПА), интервал аттестованных значений массовой доли фосфора от 0,01 % до 0,1 %, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 6$ %; Стандартные образцы массовой доли хлора и серы в минеральном масле (комплект CISMO8), интервал аттестованных значений массовой доли серы от 0,01 мг/кг до 1010 мг/кг; интервал аттестованных значений массовой доли хлора от 0,01 мг/кг до	ГСО 8934-2008 ГСО 10745-2016 ГСО 11873-2022

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	<p>105 мг/кг, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 3 \%$;</p> <p>Стандартный образец состава хлорбензола (ХлБ-ВНИИМ), интервал аттестованных значений массовой доли хлорбензола от 993,0 до 999,8 мг/г, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 0,02 \%$;</p> <p>Стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле (СН-1,000-НС), интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли серы от 0,900 % до 1,100 %, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 2 \%$</p> <p>Средство измерений массы I (специальный) класса точности по ГОСТ OIMR R 76-1-2011</p>	ГСО 11533-2020
		ГСО 9410-2009
		Весы лабораторные ВЛА-220С, рег. № 73040-18
<p>Изооктан химически чистый без хлора и серы (БХС) марки А по ТУ2631-082-44493179-02;</p> <p>Колбы конические Кн-1-100 по ГОСТ 25336-82;</p> <p>Дозаторы одноканальные или пипетки по ГОСТ 29227-91, ГОСТ 29169-91</p>		
<p>Примечание – Допускается использовать при поверке другие типы стандартных образцов, средства измерений утвержденного типа и поверенные, обеспечивающие определение метрологических характеристик поверяемого анализатора с требуемой точностью.</p>		

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

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты Российской Федерации от 15.12.2020 г. 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 устанавливают:

- соответствие внешнего вида анализатора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений анализатора;

- соответствие комплектности, указанной в описании типа;
- наличие 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 прекращается, анализатор бракуется.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с таблицей 3.

9.2 Подготавливают анализатор в соответствии с РЭ.

9.3 Стандартные образцы, используемые при поверке, подготавливают в соответствии с инструкцией по применению.

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 экране анализатора открывают вкладку «Версия ПО», в появившемся окне указана текущая версия программного обеспечения.

Идентификационные наименования и номера версий ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО	2.X.X*
Цифровой идентификатор ПО	-

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

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

11.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (далее – СКО) выходного сигнала

11.1.1 Для определения относительного СКО выходного сигнала элемента используют стандартные образцы по п. 6, также определение выходного сигнала серы и хлора возможно провести при помощи контрольного раствора №3 и контрольного раствора №1 соответственно, приготовленных в соответствии с приложением А.

11.1.2 В кювету помещают стандартный образец или контрольный раствор и проводят измерения выходного сигнала для i -го элемента не менее десяти раз согласно РЭ.

11.1.3 Рассчитывают относительное СКО выходного сигнала i -го элемента (S_{ri} , %) по формуле

$$S_{ri} = \frac{s_{ik}}{\bar{Y}_i} \cdot 100, \quad (1)$$

где S_{ik} - среднее квадратическое отклонение выходного сигнала i -го элемента в k -ом стандартном образце или контрольном растворе, усл.ед., которое вычисляется по формуле

$$S_{ik} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (Y_{ji} - \bar{Y}_i)^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где Y_{ji} - j -ый результат измерений выходного сигнала i -го элемента, усл.ед.;

\bar{Y}_i - среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала i -го элемента, усл.ед., рассчитанное по формуле

$$\bar{Y}_i = \frac{\sum_{j=1}^n Y_{ji}}{n}, \quad (3)$$

n - количество измерений выходного сигнала i -го элемента.

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала элементов должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.2 Определение предела обнаружения

11.2.1 Рассчитывают чувствительность анализатора к i -му элементу, N_i , усл.ед./(мг/кг), используя результаты измерений выходного сигнала, полученные по п. 11.1 настоящей методики поверки, по формуле

$$N_i = \frac{\bar{Y}_i}{C_i}, \quad (4)$$

где C_i - значение массовой доли i -го элемента в стандартном образце (контрольном растворе), млн^{-1} (мг/кг)¹.

11.2.2 Для определения предела обнаружения i -го элемента проводят не менее десяти измерений ($j=1 \dots n$, $n \geq 10$) согласно РЭ выходного фонового сигнала i -го элемента в кювете, заполненной CISMO8-1 из комплекта ГСО 11873-2022 или изооктаном, результаты заносят в протокол. Рассчитывают СКО полученных значений выходного фонового сигнала i -го элемента, $S_{\phi i}$, усл.ед., 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, усл.ед.;

$\bar{Y}_{\phi i}$ - среднее арифметическое значение выходного фонового сигнала i -го элемента, усл.ед., рассчитанное по формуле

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

где n - количество измерений выходного фонового сигнала i -го элемента.

Предел обнаружения для i -го элемента, $C_{i\min}$, млн^{-1} (мг/кг), определяют по формуле

$$C_{i\min} = \frac{3 \cdot S_{\phi i}}{N_i}. \quad (7)$$

Полученное значение предела обнаружения элемента должно удовлетворять требованиям таблицы 1.

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

¹ 1 % = 10000 мг/кг = 10 г/дм³ (плотность раствора ГСО 8934-2008 принимают равной 1 г/см³)

12.4 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к применению.

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.

Разработчик:

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



Е.В. Вострокнутова

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)
Методика приготовления контрольного раствора

Для приготовления контрольного раствора применяют оборудование и реагенты, указанные в таблице 3 настоящей методики поверки. Кроме того используют Стандартный образец состава хлорбензола (ХлБ-ВНИИМ), интервал аттестованных значений массовой доли хлорбензола от 993,0 до 999,8 мг/г, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 0,02 \%$, ГСО 11533-2020, Стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле (СН-1,000-НС), интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли серы от 0,900 % до 1,100 %, границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95 \pm 2 \%$, ГСО 9410-2009.

Допускается применение другого оборудования, посуды и материалов, удовлетворяющих требованиям настоящей методики приготовления контрольных растворов.

Контрольные растворы готовят согласно таблице А.1.

Таблица А.1 – Характеристики контрольных растворов

№ п/п	Массовая доля компонентов, мг/кг		Пределы допускаемой относительной погрешности массовой доли компонентов, %
	Хлор	Сера	
1	25	0	±3,0
2	1000	0	±2,0
3	0	800	±3,0

А.1 Приготовление контрольного раствора №2 с массовой долей хлора 1000 млн^{-1} (мг/кг)

Закрытую пробкой колбу коническую вместимостью 100 см^3 помещают на весы, обнуляют показания весов. Вносят $(160 \pm 10) \text{ мг}$ ГСО 11533-2020, фиксируют массу вещества с дискретностью 0,1 мг. Доводят изооктаном до массы $(50,0 \pm 0,3) \text{ г}$, фиксируют массу вещества с дискретностью 0,1 мг, перемешивают. Рассчитывают значение массовой доли хлора C_{2Cl} , млн^{-1} (мг/кг), по формуле

$$C_{2Cl} = \frac{m_{ГСО} \cdot M_{Cl} \cdot A_{Cl}}{m_{2Cl} \cdot M_{x6}}, \quad (A.1)$$

где $m_{ГСО}$ – масса навески ГСО 11533-2020, мг;

M_{Cl} – молярная масса хлора, 35,453 г/моль;

M_{x6} – молярная масса хлорбензола, 112,552 г/моль;

A_{Cl} – аттестованное значение массовой доли хлорбензола в ГСО 11533-2020, мг/г;

m_{2Cl} – масса приготовленного контрольного раствора №2, г.

Пределы допускаемой относительной погрешности массовой доли хлора в контрольном растворе №2 не должны превышать $\pm 2 \%$ и могут быть рассчитаны по формуле

$$\delta_2 = \pm 1,1 \cdot \sqrt{\delta(m_{ГСО})^2 + \delta(M_{Cl})^2 + \delta(A_{Cl})^2 + \delta(m_{2Cl})^2 + \delta(M_{x6})^2}, \quad (A.2)$$

где δ_2 – границы относительной погрешности приготовления контрольного раствора №2, %;

$\delta(m_{ГСО})$ – относительная погрешность взвешивания навески ГСО 11533-2020, %;

$\delta(M_{Cl})$ – относительная погрешность молярной массы хлора, 0,0065 %;

$\delta(A_{Cl})$ – относительная погрешность аттестованного значения массовой доли хлорбензола в ГСО 11533-2020, %;

$\delta(m_{2Cl})$ – относительная погрешность взвешивания контрольного раствора №2, %;

$\delta(M_{x6})$ – относительная погрешность молярной массы хлорбензола, 0,0053 %.

A.2 Приготовление контрольного раствора №1 с массовой долей хлора 25 млн^{-1} (мг/кг)

Раствор готовят путем разбавления аликовотной части контрольного раствора №2 изооктаном с последующим тщательным перемешиванием. Для этого закрытую колбу коническую помещают на весы, обнуляют показания весов. С помощью пипетки или дозатора отбирают в стаканчик $(1,25 \pm 0,01)$ г контрольного раствора №2, фиксируют массу вещества с дискретностью 0,1 мг. Доводят изооктаном до массы $(50,0 \pm 0,3)$ г, фиксируют массу раствора с дискретностью 0,1 мг, перемешивают раствор. Массовую долю хлора в полученном растворе C_{1Cl} , мг/кг, рассчитывают по формуле

$$C_{1Cl} = \frac{C_{2Cl} \cdot m_{2Cl}}{m_{1Cl}}, \quad (\text{A.3})$$

где C_{2Cl} – массовая доля хлора в контрольном растворе №2, мг/кг;

m_{2Cl} – масса аликовоты контрольного раствора №2, г;

m_{1Cl} – масса приготовленного раствора №1, г.

Пределы допускаемой относительной погрешности массовой доли хлора в контрольном растворе №1 не должны превышать ± 3 % и могут быть рассчитаны по формуле

$$\delta_1 = \pm 1,1 \cdot \sqrt{\delta(C_{2Cl})^2 + \delta(m_{2Cl})^2 + \delta(m_{1Cl})^2}, \quad (\text{A.4})$$

где $\delta(C_{2Cl})$ – относительная погрешность массовой доли хлора в контрольном растворе №2, %;

$\delta(m_{2Cl})$ – относительная погрешность взвешивания контрольного раствора №2, %;

$\delta(m_{1Cl})$ – относительная погрешность взвешивания контрольного раствора №1, %.

A.3 Приготовление контрольного раствора №3 с массовой долей серы 800 млн^{-1} (мг/кг)

Закрытую пробкой колбу коническую вместимостью 100 см^3 помещают на весы, обнуляют показания весов. Вносят $(4,0 \pm 0,1)$ г ГСО 9410-2009, фиксируют массу вещества с дискретностью 0,1 мг. Доводят изооктаном до массы $(50 \pm 0,1)$ г, фиксируют массу вещества с дискретностью 0,1 мг, перемешивают раствор. Рассчитывают значение массовой доли серы C_{3S} , мг/кг, по формуле

$$C_{3S} = \frac{A_S \cdot 10000 \cdot m_{\text{ГСО}}}{m_{3S}}, \quad (\text{A.5})$$

где A_S аттестованное значение массовой доли серы в ГСО 9410-2009, %;

$m_{\text{ГСО}}$ – масса навески ГСО 9410-2009, г;

m_{3S} – масса приготовленного контрольного раствора №3, г.

Пределы допускаемой относительной погрешности массовой доли серы в контрольном растворе №3 не должны превышать ± 3 % и могут быть рассчитаны по формуле

$$\delta_3 = \pm 1,1 \cdot \sqrt{\delta(A_S)^2 + \delta(m_{\text{ГСО}})^2 + \delta(m_{3S})^2}, \quad (\text{A.6})$$

$\delta(A_S)$ – относительная погрешность аттестованного значения массовой доли серы в стандартном образце, %;

$\delta(m_{\text{ГСО}})$ – относительная погрешность взвешивания навески ГСО 9410-2009, %;

$\delta(m_{3S})$ – относительная погрешность взвешивания контрольного раствора №3, %.

А.4 Допускается приготовление двухэлементного контрольного раствора, содержащего заданную массовую долю хлора в соответствии со значением контрольного раствора №1 и заданную массовую долю серы в соответствии со значением контрольного раствора №3.