

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»**

СОГЛАСОВАНО

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


" 19 " 03 2025 г.


**«ГСИ. Анализаторы углерода и серы KEGUO.
Методика поверки»**

МП 14-241-2025

Екатеринбург

2025

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 марте 2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие положения	4
2	Нормативные ссылки	5
3	Перечень операций поверки	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.....	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.....	11
13	Оформление результатов поверки.....	13

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на Анализаторы углерода и серы KEGUO (далее – анализаторы) производства Shanghai Kegu Instrument Co., Ltd, Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка анализаторов должна осуществляться в соответствии с требованиями настоящей методики поверки.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость анализаторов 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 176-2019 путем применения стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с государственной поверочной схемой 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, утвержденных приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.05.2021 года № 761;

- Государственному первичному эталону единицы массы – килограмму ГЭТ 3-2020 в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04.07.2022 года № 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 года № 2905, посредством применения поверенных средств измерений, прослеживаемых к соответствующим эталонам.

Настоящей методикой поверки предусмотрена поверка методом прямых измерений.

1.3 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 моделей		
	HCS-500	HC-500	HS-500
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала, %			
- для углерода	2	2	—
- для серы	2	—	2
Чувствительность, у.е./г, не менее			
- для углерода	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	—
- для серы	$2,5 \cdot 10^6$	—	$2,5 \cdot 10^6$
Предел обнаружения, мкг			
- для углерода	2,0	2,0	—
- для серы	2,0	—	2,0

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

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 Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений»

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

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 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 Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.05.2021 г. № 761 «О внесении изменений 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»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04.07.2022 года № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»

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 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:			
- определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала;	да	да	11.1
- определение чувствительности;	да	да	11.2
- определение предела обнаружения.	да	да	11.3
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

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

3.3 Проведение поверки в сокращенном объеме не допускается.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от +15 до +25;
- относительная влажность воздуха, %, не более 60

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке анализатора допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обученные работе с анализатором.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки, приведенные в 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
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	Стандартные образцы в виде стехиометрических соединений, содержащих углерод и/или серу, интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли основного компонента (соединения) от 99,900 % до 100,000 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности $\pm 0,05$ % при $P=0,95$	Стандартный образец состава сульфаминовой кислоты (NH ₂ SO ₃ H СО УНИИМ) ГСО 10498-2014
		Стандартный образец состава этилендиамина-тетрауксусной кислоты ГСО 9655-2010
	Стандартный образец стали углеродистой типа А12 (У17), массовая доля: углерода от 0,05 % до 0,2 %, серы от 0,05 до 0,2 %; границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95$: углерода от $\pm 0,0015$ до $\pm 0,004$ %, серы от $\pm 0,0012$ до $\pm 0,003$ %	ГСО 4501-91П
	Стандартный образец состава чугуна легированного типа ЧХ2 (Ч13), массовая доля: углерода от 3 % до 4,5 %, серы от 0,01 до 0,1 %; границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95$: углерода $\pm 0,04$ %, серы от $\pm 0,0006$ до $\pm 0,003$ %	ГСО 5788-91
	Весы неавтоматического действия, I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1	Весы неавтоматического действия MCA225S-2ORU-I, рег. № 79348-20

6.2 Средства измерений, применяемые при поверке, должны быть поверены, стандартные образцы должны иметь действующий паспорт.

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

6.4 При выборе средств поверки предпочтительным является использование стандартных образцов утвержденного типа с установленной прослеживаемостью к первичному эталону единицы величины того же рода.

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 № 903н от 15 декабря 2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре установить:

- соответствие внешнего вида анализатора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- соответствие комплектности, указанной в эксплуатационной документации (далее – ЭД);
- 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, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

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 Перед проведением поверки анализатор подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ).

9.2 Опробование

9.2.1 При опробовании проверить работоспособность органов управления и регулировки анализатора при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Провести проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) анализатора. Для однозначной идентификации ПО достаточно определения только номера версии (идентификационного номера). Номер версии ПО может быть выведен в окне ПО анализатора при обращении к подпункту меню в ПО «Об HCS».

Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	CS-500 Analyzer
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Ru25.x ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	—
¹⁾ «x» относится к метрологически незначимой части ПО и принимает значения от 0 до 999. Формат номера может содержать от 1 до 3 значений «x», разделенных точкой.	

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала

11.1.1 Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала анализатора провести путем измерений выходного сигнала для каждого из элементов с помощью стандартных образцов (далее – СО) в виде стехиометрических соединений, содержащих углерод и/или серу, либо с использованием матричных СО, указанных в таблице 3. Выбрать один СО, содержащий все определяемые элементы, или несколько СО, содержащих по одному определяемому элементу.

11.1.2 СО подобрать таким образом, чтобы масса элемента, содержащаяся в навеске СО, находилась в диапазоне от 0,1 до 50 мг. Массу элемента, содержащуюся в навеске СО и попадающую на детектор анализатора ($m_{\text{э}ik}$, мг), рассчитать по формуле

$$m_{\text{э}ik} = \frac{\omega_{amik} \cdot m_{ik}}{100} \cdot 1000, \quad (1)$$

где ω_{amik} – аттестованное значение массовой доли углерода и/или серы в k -ом СО, %;

m_{ik} – масса навески k -го СО, содержащая i -ый элемент, г (должна быть в диапазоне от 0,1 до 1,0 г).

11.1.3 При использовании матричных СО аттестованное значение массовой доли элементов должно находиться в диапазоне от 0,1 до 5 %, при этом масса навески должна быть в диапазоне от 0,1 до 1,0 г, а масса элемента, содержащаяся в навеске СО и попадающая на детектор анализатора, должна удовлетворять условию, указанному в п.11.1.2.

11.1.4 Если в паспорте СО в виде стехиометрических соединений указано аттестованное значение массовой доли основного компонента (соединения), то аттестованное значение массовой доли углерода и/или серы в СО (ω_{amik} , %) определить по формуле

$$\omega_{amik} = \frac{z_i \cdot Ar_i}{M_k} \cdot A_k, \quad (2)$$

где Ar_i – относительная атомная масса i -ого элемента в СО – $Ar(C)=12,011$, $Ar(S)=32,06$;

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

M_k – молярная масса основного компонента (соединения) в k -ом СО, –
 $M(NH_2SO_3H) = 97,088$, $M(C_{10}H_{16}N_2O_8) = 292,244$ ¹;

A_k – аттестованное значение массовой доли основного компонента (соединения) в k -ом СО, %.

11.1.5 В таблице 5 приведены примеры массы навесок СО и соответствующие им массы элементов, попадающие на детектор анализатора.

Таблица 5 – Примеры массы навесок СО и соответствующие им массы элементов, попадающие на детектор анализатора

№ СО	Элемент	Аттестованное значение массовой доли элемента в СО ω_{amik} , %	Масса навески СО m_{ik} , г	Масса элемента, попадающая на детектор анализатора m_{aik} , мг
ГСО 9655-2010	углерод	41,08	0,1	41,08
ГСО 10498-2014	сера	33,01	0,1	33,01
ГСО 4501-91П	углерод	0,106	0,6	0,64
ГСО 4501-91П	сера	0,137	0,6	0,82
ГСО 5788-91	углерод	4,16	0,2	8,32
ГСО 5788-91	сера	0,1	0,6	0,60

11.1.6 Провести измерения в следующем порядке:

- занести название пробы в поле «ID пробы»;
- поместить керамический тигель на чашу весов по таблице 3 и выполнить тарирование (установить весы на «ноль»);
- с помощью шпателя, взять навеску СО, содержащую массу элемента, рассчитанную по формуле 1, передать массу пробы в список измерений при помощи кнопки программного обеспечения «F4 Весы» или клавиши клавиатуры F4;
- добавить 1,5 г катализатора сжигания (плавень вольфрамовый или др. в соответствии с РЭ);
- поместить керамический тигель с навеской СО и ускоряющей добавкой на пьедестал индукционной печи;
- заполнить указанные в меню значения в соответствии с РЭ. Проверить, что в списке измерений заполнены следующие столбцы «Mass» («Масса»), «Sample ID» («ID пробы»). В верхней части экрана нажать на кнопку запуска анализа «F1 Анализ» либо нажать клавишу

¹ Значения молярных масс соединений рассчитаны на основе стехиометрии по значениям относительных атомных масс элементов, приведенных 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>]

клавиатуры F1. По окончании анализа считать результаты измерения выходного сигнала в таблице результатов.

11.1.7 Провести не менее пяти измерений выходного сигнала для каждого элемента, фиксируя навески СО и значения выходных сигналов (область пиков) элементов.

11.2 Определение чувствительности

11.2.1 Определение чувствительности провести одновременно с определением относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала анализатора по п. 11.1.

11.3 Определение предела обнаружения

11.3.1 Определение предела обнаружения провести без использования СО, измеряя фоновый сигнал каждого элемента.

11.3.2 С помощью шпателя, входящего в комплект поставки, взять навеску катализатора сжигания (плавень вольфрамовый) массой 1,5 г. Поместить керамический тигель с ускоряющей добавкой на подставку, разместив его по центру. При заполнении столбца «Weight» («Вес») в качестве массы указать 1,0 г, в строке «Sample No.» – номер или название образца. В верхней части экрана нажать на кнопку запуска анализа «Start(F5)» («Приступить к проведению анализа»). По окончании анализа считать результаты измерений выходного фонового сигнала в базе данных.

11.3.3 Провести не менее 5 измерений выходного фонового сигнала каждого определяемого элемента.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Для результатов измерений, полученных по 11.1, рассчитать относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений выходного сигнала с учетом массы навески. Для этого вычислить среднее значение удельного выходного сигнала i -ого элемента (Y_i , у.е./г) и его относительное среднее квадратическое отклонение ($\sigma_{\text{был}i}$, %) по формулам

$$Y_i = \frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{Y_{ij}}{m_{ij}} \right)}{n} \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{был}i} = \frac{100}{Y_i} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \left(\frac{Y_{ij}}{m_{ij}} - Y_i \right)^2}{n-1}} \quad (4)$$

где Y_{ij} – j -ый результат измерений выходного сигнала i -ого элемента в СО, у.е.;

m_{ij} – j -ая масса пробы для измерений массовой доли i -ого элемента в СО, г;

n – количество измерений.

Полученные значения относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.2 Для результатов измерений, полученных по 11.2, рассчитать чувствительность для каждого j -ого результата измерений выходного сигнала i -ого элемента (N_{ij} , у.е./г) и среднее арифметическое значение чувствительности к i -ому элементу (N_i , у.е./г) по формулам

$$N_{ij} = \frac{Y_{ij}}{C_i \cdot m_{ij}} \cdot 100, \quad (5)$$

$$N_i = \frac{\sum_{j=1}^n N_{ij}}{n} \quad (6)$$

где Y_{ij} – j -ый результат измерений выходного сигнала i -ого элемента в СО, у.е.;

C_i – аттестованное значение массовой доли i -ого элемента в СО (указано в паспорте на СО, либо рассчитано по формуле 2), %;

m_{ij} – j -ая масса пробы для измерений массовой доли i -ого элемента в СО, г;

n – количество измерений.

Полученные значения чувствительности должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 1.

12.3 Для результатов измерений, полученных по 11.3, рассчитать среднее арифметическое значение выходного фонового сигнала для каждого элемента ($Y_{\phi i}$, у.е.), среднее квадратическое отклонение полученных значений выходного фонового сигнала ($S_{\phi i}$, у.е.) и предел обнаружения (C_{oi} , мкг) для каждого проверяемого элемента по формулам

$$Y_{\phi i} = \frac{\sum_{j=1}^n Y_{\phi ij}}{n}, \quad (7)$$

$$S_{\phi i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (Y_{\phi ij} - Y_{\phi i})^2}{n-1}} \quad (8)$$

$$C_{oi} = \frac{3 \cdot S_{\phi i}}{N_i} \cdot 10^6 \quad (9)$$

где $Y_{\phi ij}$ – j -ый результат измерений выходного фонового сигнала i -ого элемента, у.е.;

N_i – среднее арифметическое значение чувствительности к i -ому элементу (рассчитано по формуле 6), у.е./г;

n – количество измерений.

Полученные значения предела обнаружения не должны 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 анализатор признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки и пломбирование анализатора не предусмотрено.

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

13.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906.

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

И.о.зав. лаб. 241 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



О.С. Голынец