

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»



Е.П. Соби́на

04

2025 г.

«ГСИ. Анализаторы кислорода, азота и водорода KEGUO.
Методика поверки»

МП 40-241-2025

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 с.н.с. лаборатории 241 Сергеева А.С.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в апреле 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	7
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.....	9
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 кислорода, азота и водорода 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						
	ONH-506	ONH-500	ON-500	O-500	N-500	H-500	HR-500
Предел допускаемого относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала ¹⁾ , %:							
- для кислорода	5	5	5	5	—	—	—
- для азота	5	5	5	—	5	—	—
- для водорода	10	10	—	—	—	10	10
Чувствительность ¹⁾ , у.е./г, не менее:							
- для кислорода	$1,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	—	—	—
- для азота	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	—	$2 \cdot 10^6$	—	—
- для водорода	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	—	—	—	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
Предел обнаружения, мкг:							
- для кислорода	2	2	2	2	—	—	—
- для азота	1	1	1	—	1	—	—
- для водорода	0,5	0,1	—	—	—	0,1	0,5
¹⁾ Значение установлено для массовой доли не ниже, чем 0,001 % для кислорода и азота и не ниже, чем 0,0005 % для водорода.							

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»

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.

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 квадратичного отклонения 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 На основании письменного заявления владельца анализатора или лица, представившего анализатор на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для меньшего числа измерительных каналов (поверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

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 80

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 кислород и/или азот и/или водород, 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 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ СО УНИИМ) ГСО 10498-2014 Стандартный образец состава этилендиамина-тетрауксусной кислоты ГСО 9655-2010
	Стандартный образец массовой доли азота и кислорода в стали, массовая доля: кислорода от 0,0005 до 0,2 %, азота от 0,0005 до 0,2 %; границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95$: кислорода от $\pm 0,00020$ до $\pm 0,012$ %, азота от $\pm 0,00016$ до $\pm 0,008$ %	ГСО 10672-2015
	Стандартный образец состава стали, массовая доля: кислорода от 0,001 до 0,1 %, азота от 0,001 до 0,1 %, водорода от 0,0001 до 0,001 %; границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95$: кислорода от $\pm 0,0005$ до $\pm 0,005$ %, азота от $\pm 0,0005$ до $\pm 0,005$ %, водорода $\pm 0,0001$ %	ГСО 11699-2021 / ГСО 11701-2021
	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 программном обеспечении «Об ONH».

Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ONH Analyzer
Номер версии (идентификационный номер) ПО	RU25.x ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	–

¹⁾ «х» относится к метрологически незначимой части ПО и принимает значения от 0 до 999. Формат номера может содержать от 1 до 3 значений «х», разделенных точкой.

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение относительного среднего квадратичного отклонения 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 кислород и/или азот и/или водород, 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 0,01 до 10 мг. Массу элемента, содержащуюся в навеске СО и попадающую на детектор анализатора ($m_{эик}$, мг), рассчитать по формуле

$$m_{эик} = \frac{\omega_{амик} \cdot m_{ик}}{100} \cdot 1000, \quad (1)$$

где $\omega_{амик}$ – аттестованное значение массовой доли кислорода и/или азота и/или водорода в k -ом СО, %;

$m_{ик}$ – масса навески k -го СО, содержащая i -ый элемент, г (должна быть в диапазоне от 0,02 до 1,5 г).

11.1.3 При использовании матричных СО аттестованное значение массовой доли элементов должно находиться в диапазоне от 0,001 до 0,5 % для кислорода и азота и в диапазоне от 0,0005 до 0,1 % для водорода, при этом масса навески должна быть в диапазоне от

0,8 до 1,5 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 кислорода и/или азота и/или водорода 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 – $Ar(O)=15,999$, $Ar(N)=14,007$, $Ar(H)=1,0080$;

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	кислород	43,78	0,02	8,756
ГСО 9655-2010	азот	9,58	0,02	1,916
ГСО 9655-2010	водород	5,52	0,02	1,104
ГСО 10498-2014	кислород	49,41	0,02	9,882
ГСО 10498-2014	азот	14,42	0,02	2,884
ГСО 10498-2014	водород	3,11	0,02	0,622
ГСО 10672-15	кислород	0,01	1,0	0,100
ГСО 10672-15	азот	0,01	1,0	0,100
ГСО 11701-2021	кислород	0,0051	1,5	0,077
ГСО 11701-2021	азот	0,0490	1,5	0,735
ГСО 11701-2021	водород	0,00067	1,5	0,010

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>]

11.1.6 Провести измерения в следующем порядке:

- поместить графитовый тигель в импульсную печь анализатора на подставку под тигель;
- занести название пробы в поле «ID пробы»;
- навески СО массой от 0,02 до 1,5 г взвесить на аналитических весах, передать массу пробы в список измерений при помощи кнопки программного обеспечения «F4 Весы» или клавиши клавиатуры F4;
- поместить пробу в порт сброса пробы;
- 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 клавиатуры F1. По окончании анализа считать результаты измерений 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 с использованием пустых керамических тиглей, измеряя фоновый сигнал каждого элемента.

11.3.2 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 ($\sigma_{\text{вых}i}$, %) по формулам

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

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

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_{α} , 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. В сведениях о результатах поверки приводят данные об объеме проведенной поверки.

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.

С.н.с. лаб. 241 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.С. Сергеева