



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ВАКУУМА»

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
АО «НИЦПВ»



Д.М. Михайлюк

« 07 » декабря 2022 г.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**

**Дифрактометры рентгеновские
Колибри**

**Методика поверки
МП ДИ22/44-2022**

Москва
2022

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Перечень операции поверки	3
3. Метрологические и технические требования к средствам поверки.....	4
4. Требования по обеспечению безопасности проведения поверки.....	4
5. Требования к специалистам, осуществляющим поверку.....	4
6. Требования к условиям проведения поверки.....	4
7. Внешний осмотр дифрактометра.....	4
8. Подготовка к поверке и опробование дифрактометра.....	5
9. Проверка программного обеспечения	5
10. Определение метрологических характеристик.....	6
11. Оформление результатов поверки.....	11

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика распространяется на дифрактометры рентгеновские Колибри (далее - дифрактометры), выпускаемые АО «ИЦ «Буревестник», РФ и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

1.2 Дифрактометры предназначены для измерений интенсивностей и углов дифракции рентгеновского излучения, рассеянного трехмерной периодической кристаллической решеткой, при решении различных задач рентгенодифракционного анализа широкого круга неорганических и органических кристаллических материалов.

1.3 При проведении поверки измеряемые дифрактометрами значения величин прослеживаются через изготовителя ГСО 11420-2019 (SRM 1976c) National Institute of Standards and Technology, США, к единицам международной системы единиц (СИ).

1.4 Поверка дифрактометров проводится методом непосредственного сличения с ГСО 11420-2019.

2 Перечень операции поверки

2.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции, указанные в таблице 1:

Таблица 1. Операции, выполняемые при проведении поверки.

Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
		При первичной поверке	При периодической поверке
1. Внешний осмотр дифрактометра	7	Да	Да
2. Подготовка к поверке и опробование дифрактометра.	8	Да	Да
3. Проверка программного обеспечения дифрактометра	9	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик дифрактометра	10		
4.1. Определение диапазона измерений углов дифракции 2θ и абсолютной погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ	10.1	Да	Да
4.2. Определение абсолютной погрешности измерений параметров a и c кристаллической решетки	10.2	Да	Да
4.3. Определение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ и среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) относительной погрешности измерений пиковой интенсивности дифракционных линий	10.3	Да	Нет
4.4. Подтверждение соответствия дифрактометра метрологическим требованиям	10.4	Да	Да

2.2 Операции поверки проводятся юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями, аккредитованными в установленном порядке.

2.3 Допускается проводить поверку в сокращенном объеме с использованием одного блока детектирования в соответствии с запросом потребителя и в зависимости от того, какой блок детектирования (детектор БДС, ПЧД) установлен на поверяемом дифрактометре, с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

2.4 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

3 Метрологические и технические требования к средствам поверки

3.1 При проведении поверки применяются средства поверки, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки, используемые при поверке

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п.п. 10.1-10.4	Параметр кристаллической решетки: $a=0,4759137$ нм, расширенная неопределенность $U=0,0000080$ нм, $c=1,299337$ нм, расширенная неопределенность $U=0,000015$ нм.	СО дифракционных свойств кристаллической решетки (оксид алюминия) ГСО 11420-2019 (SRM 1976с)
п.6	Средство измерений температуры окружающей среды в диапазоне от $+15$ до $+25^{\circ}\text{C}$ с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Средство измерений относительной влажности окружающей среды в диапазоне от 10 до 80% с абсолютной погрешностью не более $\pm 3\%$. Средство измерений атмосферного давления в диапазоне от 84 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5$ кПа.	Прибор комбинированный Testo 622, рег. №53505-13

3.2 Допускается применение других средств поверки с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого дифрактометра с требуемой точностью.

3.4 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны иметь действующую запись о результатах поверки в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и/или свидетельство о поверке на бумажном носителе, СО – действующие паспорта.

4 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны соблюдаться требования ГОСТ 12.3.019-80 «Правила эксплуатации электроустановок потребителем».

4.2 Должны соблюдаться «Правила устройства электроустановок», утвержденные приказом Минэнерго РФ от 08.07.2002г., и «Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений» ОСП-72/87, «Нормы радиационной безопасности» НРБ-99/2009.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению измерений для поверки допускаются лица:

- прошедшие обучение и имеющие удостоверение поверителя для данного вида измерений;
- знающие основы рентгеновской дифрактометрии;
- изучившие техническое описание и Методику поверки поверяемой установки.

6 Требования к условиям проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °С.....от +15 до + 25
- относительная влажность воздуха, % не более.....80
- атмосферное давление, кПа.....от 84,0 до 106,7

7 Внешний осмотр дифрактометра

7.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности, указанной в руководстве по эксплуатации;
- надёжность крепления соединительных элементов;
- отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность и метрологические характеристики дифрактометра.
- наличие на дифрактометре заводского номера, года изготовления и товарного знака фирмы-изготовителя.
- наличие и исправность заземления.

7.2 Результаты внешнего осмотра дифрактометра считают положительными, если выполняются все требования п. 7.1

8 Подготовка к поверке и опробование дифрактометра

8.1 Подготовку дифрактометра к работе провести в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.2 Перед проведением поверки дифрактометр должен быть выдержан во включенном состоянии не менее 60 минут.

8.3 В соответствии с руководством по эксплуатации провести юстировку всех оптических компонентов, держателя образца с вращением или автосменщика образцов, детектора.

8.4 В соответствии с инструкцией по эксплуатации убедиться в наличии связи между управляющей ПЭВМ и дифрактометром.

8.5 Убедиться в возможности переключения с помощью управляющей программы напряжений на рентгеновской трубке в диапазоне от 20 кВ до 40 кВ, токов рентгеновской трубки в диапазоне от 2 мА до 15 мА.

8.6 Убедиться в возможности сканирования по углу 2θ в диапазоне от 0 до +160 градусов при установленном детекторе БДС и в диапазоне от 0 до +155 градусов при установленном детекторе ПЧД. При комплектации дифрактометра двумя типами детекторов провести данную проверку для обоих типов детекторов.

8.7 Дифрактометр считается прошедшим операцию поверки по п. 8 с положительным результатом, если выполнены все требования п.п.8.1-8.6.

9 Проверка программного обеспечения дифрактометра

9.1 Для идентификации программного обеспечения дифрактометра необходимо:

- запустить рабочую программу дифрактометра согласно руководству по эксплуатации, визуально сличить данные, выводимые в окне «Информация» программы DifraVision, с данными, приведенными в таблице 3.

- прибор считается прошедшим операцию поверки по п.9 с положительным результатом, если идентификационные признаки ПО дифрактометра соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Difra Vision
Номер версии (идентификационный номер) ПО:	1.0.0 и выше
Цифровой идентификатор ПО: DifraVision сервер DifraVision клиент	0x4aa87cf2 0xdc4f713a
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	CRC32

10 Определение метрологических характеристик дифрактометра

10.1 Определение диапазона измерений углов дифракции 2θ и абсолютной погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ

10.1.1 Установить поверочный образец (ГСО 11420-2019 или аналог) заподлицо в кювету из комплекта поверки дифрактометра, кювету установить в держатель образца

10.1.2 При комплектации дифрактометра детектором БДС установить коллимационные диафрагмы в щелевые устройства на первичном и дифрагированном пучке согласно схеме, приведенной на рисунке 1 и таблице 4. При комплектации дифрактометра детектором ПЧД установить на первичном пучке те же диафрагмы, что указаны в таблице 4, а на дифрагированном – β -фильтр и щель Соллера расходимостью 2.5° .

10.1.3 Проверить, что установлен высоковольтный режим с параметрами 40 кВ, 10 мА.

10.1.4 Провести сканирование в диапазоне углов 2θ от 0 до + 160 градусов при использовании детектора БДС и в диапазоне углов 2θ от 0 до + 155 градусов при использовании детектора ПЧД. Убедиться в наличии отличного от нуля сигнала дифракции во всем диапазоне сканирования.

10.1.5 Используя программную опцию «Калибровка по стандарту» программы DifraVision во вкладке «Главное меню» → «Калибровка по стандарту» в окне «Проверка», загрузить шаблон поверочного образца и провести измерения, пример результатов измерений представлен на рисунке 2. Измерения выполняется в автоматическом режиме путем последовательного измерения указанных интервалов с последующей обработкой полученных дифракционных максимумов. При обработке автоматически определяются угловые положения дифракционных максимумов, которые сравниваются с табличными значениями.

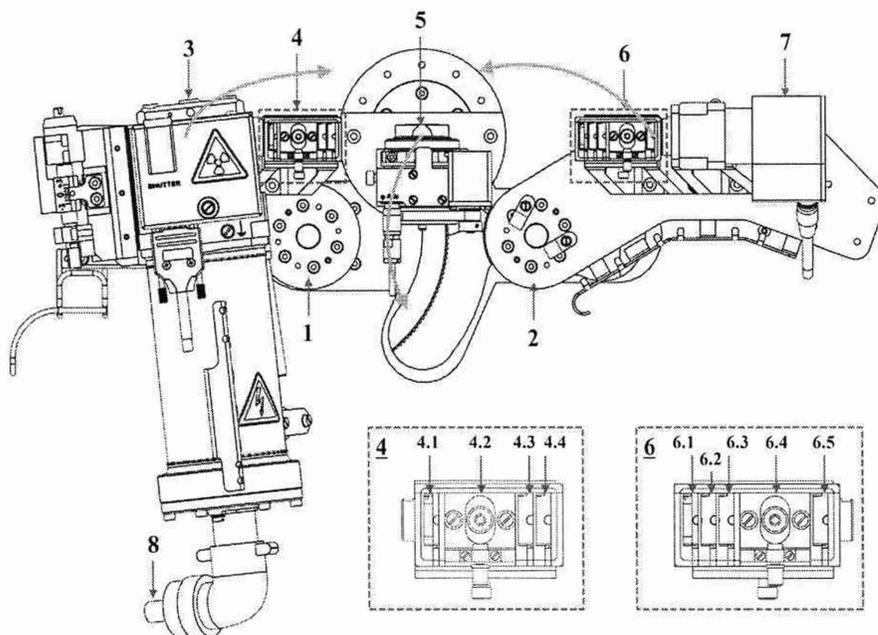
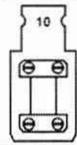
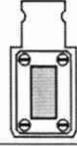
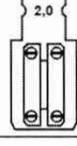
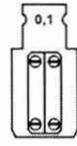


Рисунок 1 – Стойка дифрактометрическая дифрактометра рентгеновского Колибри с однокружным гониометром асимметричной конструкции в конфигурации со сцинтилляционным детектором:

- 1 – кронштейн рентгеновской трубки;
- 2 – кронштейн блока детектирования;
- 3 – кожух рентгеновской трубки с установленной рентгеновской трубкой;
- 4 – щелевое устройство на первичном пучке;
- 4.1 – слот под экваториальную диафрагму 1;
- 4.2 – слот под щель Соллера;
- 4.3 – слот под экваториальную диафрагму 2;
- 4.4 – слот под аксиальную диафрагму;
- 5 – держатель образца;
- 6 – щелевое устройство на дифрагированном пучке;
- 6.1 – слот под аксиальную диафрагму;
- 6.2 – слот под β -фильтр;
- 6.3 – слот под экваториальную диафрагму 3;
- 6.4 – слот под щель Соллера;
- 6.5 – слот под экваториальную диафрагму 4;
- 7 – сцинтилляционный точечный блок детектирования;
- 8 – высоковольтный кабель.

Таблица 4 Набор диафрагм для установки в щелевые устройства на первичном и дифрагированном пучках

№ позиции (рисунок 1)	Наименование элемента	
4.1	Экваториальная диафрагма 1,0	
4.2	Щель Соллера расходимостью 1,5°	
4.3	Экваториальная диафрагма 2,0	

4.4	Аксиальная диафрагма 10,0	
6.2	β-фильтр	
6.3	Экваториальная диафрагма 2,0	
6.4	Щель Соллера расходимостью 1,5°	
6.5	Экваториальная диафрагма 0,1	

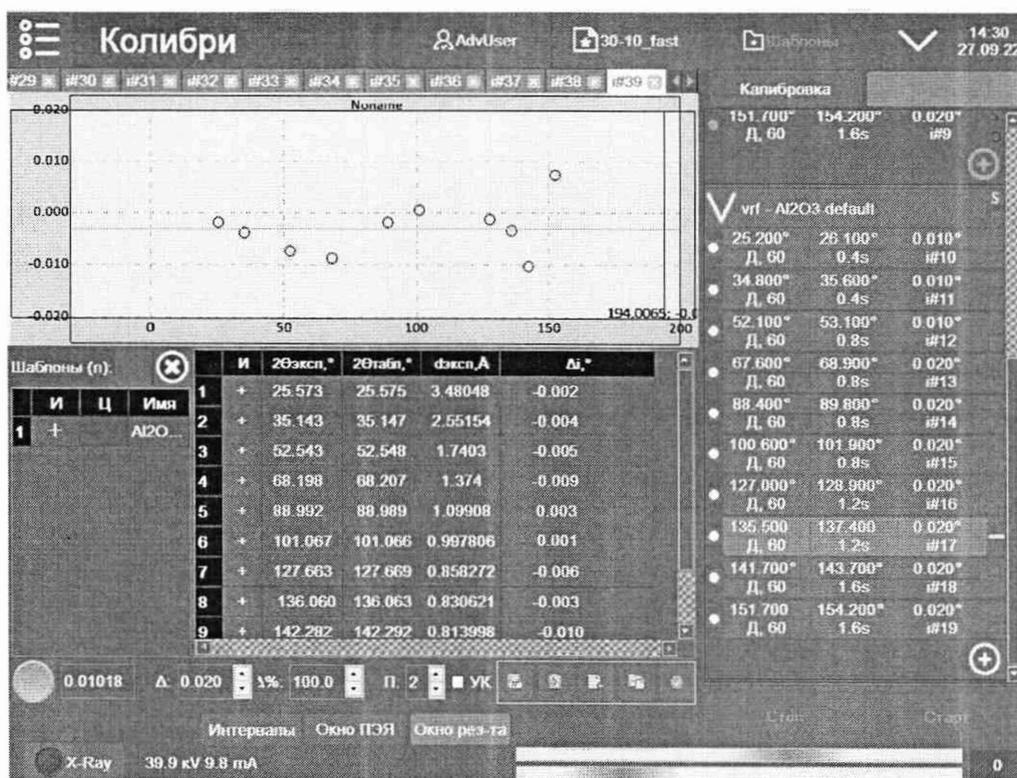


Рисунок 2 – Панель «Проверка» с загруженным шаблоном поверочного образца

10.1.6 Определить абсолютную погрешность (по модулю) измерений угловых положений дифракционных максимумов 2θ по формуле:

$$\Delta(2\theta) = \max[|\Delta_i|] \quad (1)$$

где Δ_i – указанное в таблице (рисунок 2) отклонение (в градусах) углового положения i -го дифракционного максимума от паспортного значения.

10.1.7 При комплектации дифрактометра двумя типами детекторов провести измерения по п.п.10.1.1-10.1.6 для обоих детекторов.

10.2 Определение абсолютной погрешности измерений параметров a и c кристаллической решетки

10.2.1 Перейти в панель расчета параметров элементарной ячейки (далее – ПЭЯ), нажав на кнопку «Окно ПЭЯ». В открывшейся в нижней части окна панели «Расчет ПЭЯ» (рисунок 3) будут показаны рассчитанные значения ПЭЯ в нанометрах (нм) с среднеквадратичным отклонением (в скобках). В столбце «Отклонения» указаны рассчитанные значения абсолютной погрешности (в нм) Δa и Δc измерений параметров a и c соответственно. Расчет ПЭЯ осуществляется по угловым положениям 10 рефлексов в диапазоне углов 2θ от 25° до 155° , заданных в шаблоне для α -Al₂O₃.

Расчет ПЭЯ		Выбор SRM: 1976a (a=0.4758877, c=1.2992877)	
Расчетные значения:		Отклонения:	
a, нм:	0.475930 (0.000674)	Δa , нм:	-0.000042
c, нм:	1.299418 (0.003025)	Δc , нм:	-0.000131

Рисунок 3 – Панель «Расчет ПЭЯ» в окне «Калибровка»

10.2.2 Зарегистрировать значения отклонений (в нм) Δa и Δc измеренных значений параметров a и c от паспортных значений.

10.2.3 Определить значения абсолютной погрешности измерений параметров a и c кристаллической решетки, равными соответственно отклонениям Δa и Δc .

10.3 Определение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ и среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) относительной погрешности измерений пиковой интенсивности дифракционных линий

10.3.1 Используя программную опцию «Расчет погрешности измерений», провести измерения путем десятикратного сканирования рефлекса (113) поверочного образца с последующей обработкой в автоматическом режиме измеренных рефлексов с определением их углового положения и пиковой интенсивности.

10.3.2 При наличии в комплекте поставки детектора БДС, установить данный детектор, в меню эксперимента задать 10 сканирований в интервале « $34,8^\circ$ - $35,6^\circ$ », с шагом $0,01^\circ$ и экспозицией 2 с, выделить (активировать) их и нажать кнопку Старт.

10.3.3 При отсутствии в комплекте поставки детектора БДС, установить ПЧД. Задать в меню эксперимента 10 сканирований в интервале « $34^\circ - 36^\circ$ » с шагом $0,1$ град и экспозицией 1 с, выделить (активировать) их и нажать кнопку Старт. Результаты измерений будут индцированы на экране как показано на рисунке 4.

10.3.4 Определить среднеквадратичное отклонение случайной составляющей (СКО) погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ по формуле:

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(2\theta)_i - (2\theta)_{cp}]^2}{n-1}} \quad (2)$$

где $(2\theta)_i$ - значение углового положения (в градусах) пика по результатам измерения с номером i , которое высвечивается в левом столбце $(2\theta)_{exp}$ окна расчета погрешности измерений,

$(2\theta)_{\text{ср}}$ – среднее значение углового положения пика дифракционного отражения по 2θ . Данное значение СКО, выраженное в градусах, также индицируется в столбце $S_{ij}(2\theta_{\text{ср}})$, как показано на рисунке 4.



Рисунок 4 – Окно расчета погрешности измерений

10.3.5 Определить среднеквадратичное отклонение случайной составляющей (СКО) относительной погрешности измерений пиковой интенсивности дифракционных линий по формуле:

$$S_{\text{отн}} = \frac{100\%}{\bar{I}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (3)$$

где $\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n}$,

I_i – значение пиковой интенсивности для измерения с номером i ($i=1,2,\dots,n$), которое индицируется в столбце I_{max} для каждого измерения в окне расчета погрешности измерений.

10.3.6 При наличии в комплекте поставки дифрактометра двух типов детекторов (БДС и ПЧД), измерения провести для обоих детекторов в соответствии с п.п.10.3.1-10.3.5.

10.4 Подтверждение соответствия дифрактометра метрологическим требованиям

10.4.1 Результаты определения диапазона измерений углов дифракции 2θ считать положительными, если выполнены требования п.10.1.4. При этом диапазоном измерений углов дифракции 2θ считать диапазон от 0 до +160 градусов при использовании детектора БДС и диапазон от 0 до +155 градусов при использовании детектора ПЧД.

10.4.2 Результаты определения абсолютной погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ считать положительными, если выполнено требование для значения $\Delta(2\theta)$, определенного по формуле (1):

$$\Delta(2\theta) \leq 0,02.$$

10.4.3 Результаты определения абсолютной погрешности измерений параметров a и c кристаллической решетки считать положительными, если выполнены требования для отклонений Δa и Δc , определенных по п.10.2.2:

$$|\Delta a| \leq 0,0001, \quad |\Delta c| \leq 0,001.$$

10.4.4 Результаты определения среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ считать положительными, если для значения $СКО$, определенного по (2), выполнено требование:

$$СКО \leq 0,002$$

10.4.5 Результаты определения среднеквадратичного отклонения случайной составляющей (СКО) относительной погрешности измерений пиковой интенсивности дифракционных линий считать положительными, если для значения $S_{отн}$, определенного по (3), выполнено требование:

$$S_{отн} \leq 2\%$$

11 Оформление результатов поверки

11.1 Результаты поверки оформляются протоколом, который хранится в организации, проводившей поверку. Форма протокола дана в Приложении.

11.2 Дифрактометр, удовлетворяющий требованиям настоящей методики, признают годным к применению. Сведения о результатах поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Свидетельство о поверке оформляется в соответствии с требованиями нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. Знак поверки наносится в виде наклейки или оттиска поверительного клейма на свидетельство о поверке дифрактометра.

11.3 При отрицательных результатах поверки дифрактометр запрещают к применению и выдают извещение о непригодности по установленной форме.

Начальника отдела АО «НИЦПВ»,
кандидат физ.-мат. наук



В.Б. Митпохляев

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № ____ (от _____)

1. **Средство измерений:** Дифрактометр рентгеновский Колибри, номер в Госреестре № ____ . Комплектуется детектором ПЧД (или БДС)

2. **Принадлежит:** _____

3. **Заводской номер:** № _____

4. **Вид поверки:** первичная (периодическая)

5. **Предприятие изготовитель:** АО «ИЦ «Буревестник», РФ.

6. **Место проведения поверки:** _____

7. **Условия поверки:**

- температура окружающего воздуха _____ °С;

- относительная влажность воздуха _____ %;

- атмосферное давление _____ кПа.

8. **Средства поверки:** ГСО 11420-2019, Прибор комбинированный Testo 622.

9. **Операции поверки**

9.1 Внешний осмотр.

Вывод: _____

9.2 Подготовка к поверке и опробование дифрактометра:

Вывод _____

9.3 Проверка программного обеспечения

Вывод _____

9.4 Определение метрологических характеристик

Наименование параметра	Пункт методики поверки	Ед. изм.	Допустимое значение	Измеренное значение	Вывод о соответствии
Диапазон измерений углов дифракции 2θ	10.1.	градусов	от 0 до 155 (детектор ПЧД) от 0 до 160 (детектор БДС)		
Пределы абсолютной погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ	10.1	градусов	$\pm 0,02$		
Пределы абсолютной погрешности измерений параметров кристаллической решетки - по параметру a - по параметру c	10.2	нм	$\pm 0,0001$ $\pm 0,0010$		
Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей (СКО) погрешности измерений угловых положений дифракционных максимумов по углу 2θ	10.3	градусов	$\leq 0,002$		
Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей (СКО) относительной погрешности измерений пиковой интенсивности дифракционных линий	10.3	%	≤ 2		

Заключение: По результатам поверки Дифрактометр рентгеновский Колибри с детектором ПЧД (БДС), зав. № _____, признан годным негодным (нужное подчеркнуть) к эксплуатации.

Поверитель: _____
подпись

_____ ФИО
« _____ » _____ 20 г.