

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
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 – филиал

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»



[Signature] **Е.П. Собина**

10 **2023 г.**

**«ГСИ. Спектрометры атомно-эмиссионные
с индуктивно-связанной плазмой ПРОМЕТЕЙ.
Методика поверки»**

МП 87-241-2023

Екатеринбург

2023

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. лаборатории 241 Гольнец О.С.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в октябре 2023 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.....	6
7	Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки	8
8	Внешний осмотр средства измерений.....	8
9	Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9
10	Проверка программного обеспечения средства измерений	9
11	Определение метрологических характеристик средства измерений.....	10
12	Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	11
13	Оформление результатов поверки.....	12
	ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	13

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой ПРОМЕТЕЙ (далее – спектрометры) производства Общества с ограниченной ответственностью «Сибирские Аналитические Системы» (ООО «САС»), г. Красноярск, производственная площадка: Jinan Beiyan Instrument Co., Ltd, Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка спектрометров должна осуществляться в соответствии с требованиями настоящей методики поверки.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость спектрометра 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 согласно государственной поверочной схемы 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.

Передача единицы осуществляется методом прямых измерений массовой концентрации элементов в стандартных образцах.

1.3 Настоящая методика поверки применяется для поверки спектрометров, 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
Предел обнаружения (в режиме аксиального обзора), мкг/дм ³ , не более:	
- для Cd ($\lambda=214,438$ нм)	0,5
- для Mn ($\lambda=257,610$ нм)	0,3
- для Cr ($\lambda=267,716$ нм)	0,8
- для Cu ($\lambda=324,754$ нм)	1,0
- для Ba ($\lambda=455,403$ нм)	0,2
Предел обнаружения (в режиме радиального обзора), мкг/дм ³ , не более:	
- для Cd ($\lambda=214,438$ нм)	1,8
- для Mn ($\lambda=257,610$ нм)	0,8
- для Cr ($\lambda=267,716$ нм)	3,0
- для Cu ($\lambda=324,754$ нм)	3,4
- для Ba ($\lambda=455,403$ нм)	0,5
Предел допустимого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, %	1
Примечание – Пределы обнаружения установлены по критерию 3σ	

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, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

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

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.02.2021 года № 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 года № 761 «О внесении изменения 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: - относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала; - пределов обнаружения	да да	да да	11
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

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

3.3 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, допускается проведение периодической поверки только в одном из двух режимов наблюдения плазмы, аксиальном или радиальном (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 85

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке спектрометра допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обученные работе со спектрометром.

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 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
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов кадмия от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава раствора ионов кадмия (НК-ЭК) ГСО 7874-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов марганца (II) от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) (НК-ЭК) ГСО 7875-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов хрома (VI) от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава водного раствора ионов хрома (VI) (НК-ЭК) ГСО 7834-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов меди от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава водного раствора ионов меди (НК-ЭК) ГСО 7836-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов бария от 0,95 до 1,05 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава раствора ионов бария ГСО 7760-2000
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов кадмия от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава раствора ионов кадмия (НК-ЭК) ГСО 7874-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов марганца (II) от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава раствора ионов марганца (II) (НК-ЭК) ГСО 7875-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов хрома (VI) от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) $\pm 1,0$ %	Стандартный образец состава водного раствора ионов хрома (VI) (НК-ЭК) ГСО 7834-2000

Продолжение таблицы 3

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов меди от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±1,0 %	Стандартный образец состава водного раствора ионов меди (НК-ЭК) ГСО 7836-2000
	Интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов бария от 0,95 до 1,05 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±1,0 %	Стандартный образец состава раствора ионов бария ГСО 7760-2000
	Вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005;	
	Колбы исполнения 2-250-2, 2-200-2 2 класс точности по ГОСТ 1770-74;	
	Пипетки исполнения 1-2-1, 1-10-1 2 класс точности по ГОСТ 29169-91;	
	Стакан стеклянный по ГОСТ 23932-90;	
	Кислота азотная концентрированная ч.д.а. по ГОСТ 4461-77.	

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

6.3 Допускается использовать при поверке другие стандартные образцы, а также утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 3.

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 спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в руководстве по эксплуатации (далее – РЭ);
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре спектрометра 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 Включить спектрометр и дождаться завершения процедуры самотестирования, которая производится автоматически после включения питания спектрометра и запуска программного обеспечения. В случае успешного прохождения самотестирования на экране монитора появляется стартовое окно программы управления спектрометра.

Для проведения поверки должен быть установлен базовый комплект системы ввода пробы (распылительная камера, распылитель, горелка) и заданы стандартные параметры работы спектрометра в соответствии с РЭ

9.2 Проверить действие органов управления и регулировки, работоспособность спектрометра в соответствии с РЭ.

9.3 Подготовить растворы для проведения поверки

Из стандартных образцов, указанных в таблице 3, приготовить контрольный раствор №2 на основе воды для лабораторного анализа, в соответствии с приложением А, содержащий контрольные элементы со следующими массовыми концентрациями:

- Cd – 500 мкг/дм³;
- Mn – 50 мкг/дм³;
- Cr – 500 мкг/дм³;
- Cu – 500 мкг/дм³;
- Ba – 10 мкг/дм³.

Контрольным раствором №1 является вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки.

9.4 Опробование

Провести контроль условий поверки с помощью гигрометра в соответствии с таблицей 3.

При опробовании проверить соответствие функционирования всех узлов спектрометра, функциональных клавиш и программного обеспечения требованиям, изложенным в РЭ.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Провести проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) спектрометра. Проверку идентификационных данных ПО осуществляют в следующем порядке:

- в главном окне программы в строке команд выбрать команду «Справка(Н)»;
- в выпадающем меню выбрать команду «О программе...»;

- в открывшемся окне приведены идентификационное наименование и номер версии (идентификационный номер) ПО.

Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Афина
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 2.1.0.0
Цифровой идентификатор ПО	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 При определении метрологических характеристик спектрометров измерения проводят для не менее, чем двух контрольных элементов на длинах волн, указанных в таблице 5
Таблица 5 – Установки спектрометра при проверке метрологических характеристик - длины волн и обзор плазмы

№ п/п	Элемент	Длина волны, нм	Обзор плазмы
1	Кадмий (Cd)	214,438	Аксиальный/Радиальный
2	Марганец (Mn)	257,610	Аксиальный/Радиальный
3	Хром (Cr)	267,716	Аксиальный/Радиальный
4	Медь (Cu)	324,754	Аксиальный/Радиальный
5	Барий (Ba)	455,403	Аксиальный/Радиальный

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала провести по выбранным контрольным элементам, в вариантах аксиального и радиального обзора наблюдения за плазмой с использованием контрольного раствора №2, приготовленного по приложению А.

Провести по десять измерений интенсивности спектральных линий выбранных контрольных элементов на длинах волн, указанных в таблице 5 для контрольного раствора №2 в режиме радиального обзора и в режиме аксиального обзора.

11.3 Определение пределов обнаружения

Определение пределов обнаружения провести с использованием контрольных растворов №1 и №2, приготовленных по приложению А.

С помощью контрольных растворов №1 и №2 построить градуировочные характеристики для выбранных контрольных элементов для аксиального обзора и для радиального обзора используя длины волн, указанные в таблице 5.

Используя полученные градуировочные характеристики провести по десять измерений концентрации выбранных контрольных элементов, используя в качестве пробы воду для лабораторного анализа (контрольный раствор №1).

Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала по 11.2 провести одновременно с проверкой пределов обнаружения по 11.3.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Для каждого результата измерений, полученного по 11.2, рассчитать среднее арифметическое значение интенсивности выходного сигнала (\bar{I}_j , усл. ед.) и относительное среднее квадратическое отклонение (S_{oj} , %) по формулам:

$$\bar{I}_j = \frac{\sum_{i=1}^n I_{ij}}{n}, \quad (1)$$

$$S_{oj} = \frac{100}{\bar{I}_j} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{I}_j - I_{ij})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где I_{ij} – результат i -го измерения интенсивности выходного сигнала для j -го элемента, усл. ед.;

n – количество измерений.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.2 Для результатов измерений, полученных по 11.3, для каждого элемента рассчитать среднее арифметическое значение концентрации (\bar{X}_j , мкг/дм³) и среднее квадратическое отклонение (S_j , мкг/дм³) по формулам:

$$\bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij}}{n}, \quad (3)$$

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где X_{ij} – результат i -го измерения концентрации j -го элемента в контрольном растворе №1, мкг/дм³;

n – количество измерений концентрации j -го элемента в контрольном растворе №1, мкг/дм³.

По полученному по формуле 4 значению среднего квадратического отклонения результатов измерений концентрации элементов рассчитать предел обнаружения (C_{oj} , мкг/дм³) каждого проверяемого элемента по формуле

$$C_{oj} = 3 \cdot S_j \quad (5)$$

Полученные значения пределов обнаружения должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки спектрометр признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки и пломбирование спектрометра не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодными к дальнейшей эксплуатации.

13.5 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.

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

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



О.С. Голынец

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Методика приготовления контрольного раствора

Для приготовления промежуточного и контрольного раствора используют следующее оборудование:

- колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74;
- дозаторы одноканальные или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29228-91.

А.1 Приготовление промежуточного раствора с массовой концентрацией ионов кадмия 20 мг/дм^3 , марганца 2 мг/дм^3 , хрома 20 мг/дм^3 , меди 20 мг/дм^3 , бария $0,4 \text{ мг/дм}^3$:

В чистую сухую мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см^3 , при помощи градуированной пипетки номинальной вместимостью 5 см^3 , строго последовательно переносят $5,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора Cd с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 , $0,50 \text{ см}^3$ стандартного раствора Mn с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 , $5,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора Cr с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 , $5,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора Cu с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 , добавляют $2,5 \text{ см}^3$ концентрированной HNO_3 , добавляют приблизительно 50 см^3 воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и перемешивают, переносят $0,10 \text{ см}^3$ стандартного раствора Ba с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм^3 , разбавляют до метки водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и тщательно перемешивают.

Примечание:

При отсутствии необходимости готовить промежуточный раствор для всех вышеперечисленных 5 ионов, стандартные растворы исключаемых ионов в промежуточный раствор не добавляются.

А.2 Приготовление контрольного раствора №2 с массовой концентрацией ионов кадмия 500 мкг/дм^3 , марганца 50 мкг/дм^3 , хрома 500 мкг/дм^3 , меди 500 мкг/дм^3 и бария 10 мкг/дм^3 :

В чистую сухую мерную колбу вместимостью 200 см^3 , при помощи пипетки переносят $5,00 \text{ см}^3$ промежуточного раствора, приготовленного по пункту А.1, 2 см^3 концентрированной HNO_3 , разбавляют до метки водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки и тщательно перемешивают.

Промежуточный раствор может храниться в колбе с притертой пробкой 3 месяца при температуре (20 ± 5) °С, избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.

Примечание:

Действительное значение массовой концентрации ионов C_1 в приготовленных растворах рассчитывается по формуле:

$$C_1 = \frac{V_{al0}}{V_k} \cdot C_0 \quad (A.1)$$

где C_0 – массовая концентрация элемента в стандартном растворе (действительное значение указано в паспорте), мг/дм³;

V_0 – объем аликвоты исходного раствора стандартного образца, см³

V_k – объем приготовленного раствора (объем используемой мерной колбы), см³.