

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ – ФИ-
ЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»)

СОГЛАСОВАНО

Директор УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

Е.П. Собина

27 мая 2022 г.



«ГСИ. Спектрометры эмиссионные с индуктивно-
связанной плазмой ЕХРЕС. Методика поверки»

МП 35-251-2022

Екатеринбург

2022 г.

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 старший инженер лаб. 251, Засухин А.С.
3. СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2022 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	9
11	Определение метрологических характеристик средства измерений	9
12	Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	9
13	Оформление результатов поверки	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	12

Дата введения в действие: «__» _____ 2022 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой EXPEC (далее – спектрометры), выпускаемые Focused Photonics (Hangzhou) Inc, КНР. Спектрометры подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке. Поверка спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость обеспечивается посредством применения стандартных образцов, прослеживаемых:

– к ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

и (или)

– к ГЭТ 217-2018 Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 01.11.2019 г. № 2605 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в водных растворах».

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 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 для модификации		
	6000R	6000D	6500
Чувствительность при аксиальном наблюдении, (имп/с)/(мг/дм ³), не менее ^{1) 2)} : - бария (Ba, λ=455,403 нм) - кадмия (Cd, λ=214,438 нм) - меди (Cu, λ=324,754 нм) - марганца (Mn, λ=257,610 нм) - цинка (Zn, λ=213,856 нм)	-	3,0·10 ⁷ 8,0·10 ⁵ 1,0·10 ⁶ 2,0·10 ⁶ 5,0·10 ⁵	1,5·10 ⁷ 5,5·10 ⁵ 5,5·10 ⁵ 2,0·10 ⁶ 3,0·10 ⁵
Чувствительность при радиальном наблюдении, (имп/с)/(мг/дм ³), не менее ^{1) 3)} : - бария (Ba, λ=455,403 нм) - кадмия (Cd, λ=214,438 нм) - меди (Cu, λ=324,754 нм) - марганца (Mn, λ=257,610 нм) - цинка (Zn, λ=213,856 нм)	2,0·10 ⁶ 5,0·10 ⁴ 5,0·10 ⁴ 1,0·10 ⁵ 2,0·10 ⁴		3,0·10 ⁶ 7,0·10 ⁴ 6,0·10 ⁴ 4,0·10 ⁵ 5,0·10 ⁴
Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ) при аксиальном наблюдении, мкг/дм ³ , не более - бария (Ba, λ=455,403 нм) - кадмия (Cd, λ=214,438 нм)	-		0,5 4,0

Наименование характеристики	Значение для модификации		
	6000R	6000D	6500
- меди (Cu, $\lambda=324,754$ нм) - марганца (Mn, $\lambda=257,610$ нм) - цинка (Zn, $\lambda=213,856$ нм)			4,0 0,5 2,5
Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ) при радиальном наблюдении, мкг/дм ³ , не более - бария (Ba, $\lambda=455,403$ нм) - кадмия (Cd, $\lambda=214,438$ нм) - меди (Cu, $\lambda=324,754$ нм) - марганца (Mn, $\lambda=257,610$ нм) - цинка (Zn, $\lambda=213,856$ нм)		5,0 40 40 5,0 25	
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала, %: - аксиальное наблюдение ²⁾ - радиальное наблюдение ³⁾		1 1	

1) с учетом вычета фона слева и справа от линии;
2) при распылении контрольного раствора с массовой концентрацией элемента 1 мг/дм³;
3) при распылении контрольного раствора с массовой концентрацией элемента 10 мг/дм³.

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 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 Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;

- Приказ Росстандарта от 29.12.2018 г. № 2818 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»;

- Приказ Росстандарта Российской Федерации 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 Росстандарта Российской Федерации 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 Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия;

- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия;

- ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;

- ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия

электротехнические. Общие требования безопасности».

3 Перечень операций поверки средства измерений

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 средства измерений	да	да	11
Определение предела обнаружения элементов	да	да	11.1
Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала	да	да	11.2
Определение чувствительности	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, проводится настройка спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ). В дальнейшем все операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается и выполняются операции по п. 13.3.

3.3 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для моделей 6000D и 6500 для одного из режимов наблюдения плазмы спектрометра: аксиального или радиального. Данную информацию приводят в сведениях о поверке.

3.4 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается не проводить периодическую поверку для того элемента, который является основным матричным элементом анализируемых проб в лаборатории. Данную информацию приводят в сведениях о поверке.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °С от + 15 до + 25
- относительной влажности, %, не более 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке спектрометров допускаются лица, прошедшие обучение в качестве поверителя, изучившие РЭ на спектрометры и настоящую методику поверки.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно 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
п. 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	<p>Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от плюс 10 до плюс 40 °С с абсолютной погрешностью не более 1 °С;</p> <p>Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 до 90 %, с абсолютной погрешностью не более 3 %</p>	Термогигрометры электронные «CENTER» моделей 310, 311, 313, 314, 315, 316 (рег.№ 22129-09)
п.11 Определение метрологических характеристик средства измерений	<p>Вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005</p> <p>Стандартные образцы состава раствора ионов бария, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов бария от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 ±1 %;</p> <p>Стандартные образцы состава раствора цинка, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации цинка от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не хуже ±1 %;</p> <p>Стандартные образцы состава раствора марганца, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации марганца от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не хуже ±1 %;</p> <p>Стандартные образцы состава раствора меди, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации меди от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не хуже ±1 %;</p> <p>Стандартные образцы состава раствора кадмия, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации кадмия от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не хуже ±1 %;</p>	<p>ГСО 7760-2000</p> <p>ГСО 11243-2018 ГСО 7256-96 ГСО 7770-2000</p> <p>ГСО 10954-2017 ГСО 7266-96 ГСО 7875-2000</p> <p>ГСО 10942-2017 ГСО 7836-2000</p> <p>ГСО 11255-2018 ГСО 7874-2000 ГСО 7773-2000</p>

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

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

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 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 спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- наличие обозначения и серийного номера, четкость маркировки, а также отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность спектрометра.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре спектрометра выявлены повреждения или дефекты способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с п.6 настоящей методики поверки.

9.2 Перед проведением поверки спектрометр готовят к работе в соответствии с РЭ, проверяют работоспособность органов управления и регулировки спектрометра.

9.3 Стандартные образцы готовят к поверке в соответствии с их паспортами.9.4 При включении спектрометра должны отсутствовать сообщения об ошибках.9.5 Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки.

9.6 В программном обеспечении спектрометра задают режимы измерения в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 - Режимы измерения

Наименование	Значение
Время промывки	30
Режим наблюдения	Аксиальный или радиальный
Время анализа	10 с
Мощность генератора	1150 Вт
Поток газа распылителя	0,7 л/мин
Распылитель	Conical
Поток вспомогательного газа	1 л/мин
Поток охлаждающего газа	12 л/мин
Скорость промывки	50
Скорость при анализе	50
Количество точек учета интенсивности фона слева	3
Количество точек учета интенсивности линии	3
Количество точек учета интенсивности фона справа	3

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) спектрометра: в строке команд выбирают пункт «Справка». Наименование и номер версии ПО спектрометра должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – Идентификационные данные ПО спектрометра

Идентификационные данные (признаки)	Значение для модификации		
	6000R	6000D	6500
Идентификационное наименование ПО	ElementV		
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже ElementV.P004.V03A.013		
Цифровой идентификатор ПО	-		

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение предела обнаружения элементов

11.1.1 Последовательно подавая на вход спектрометра воду и контрольный раствор № 1 для аксиального способа наблюдения плазмы, воду и контрольный раствор № 2 для радиального способа наблюдения плазмы, построить градуировочные зависимости для бария, кадмия, меди, марганца и цинка в пробе на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856 нм, соответственно.

11.1.2 Подать на вход спектрометра воду в качестве пробы. Провести измерения массовой концентрации бария, кадмия, меди, марганца и цинка в пробе на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856 нм, соответственно, не менее 10 раз (10 реплик) для аксиального и радиального способов наблюдения плазмы. Результаты измерений массовой концентрации для каждого элемента занести в протокол.

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала

11.2.1 Подать на вход спектрометра контрольный раствор № 2, приготовленный в соответствии с приложением А настоящей методики поверки. Провести измерения интенсивности спектральной линии для бария, кадмия, меди, марганца и цинка на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856 нм, соответственно, не менее 10 раз (10 реплик) для аксиального способа наблюдения плазмы. Результаты измерений интенсивности спектральной линии занести в протокол.

11.2.2 Подать на вход спектрометра контрольный раствор № 3, приготовленный в соответствии с приложением А настоящей методики поверки. Провести измерения интенсивности спектральной линии для бария, кадмия, меди, марганца и цинка на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856 нм, соответственно, не менее 10 раз (10 реплик) для радиального способа наблюдения плазмы. Результаты измерений интенсивности спектральной линии занести в протокол.

11.3 Определение чувствительности

11.3.1 Провести определение чувствительности в соответствии с процедурой, указанной в п. 11.2.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Используя значения, полученные в п. 11.1 настоящей методики поверки, рассчитать предел обнаружения, ПО, мкг/дм³, для бария, кадмия, меди, марганца и цинка на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856, соответственно, при аксиальном и радиальном режимах наблюдения плазмы по формуле (критерий 3σ)

$$ПО = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{n - 1}} \quad (1)$$

где n – количество измерений;

C_{ij} – j -й результат измерений массовой концентрации i -го элемента в воде, мкг/дм³;

\bar{C}_i – среднеарифметическое результатов измерений массовой концентрации i -го элемента в воде, мкг/дм³

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij}}{n} \quad (2)$$

Полученные значения измерений предела обнаружения для каждого элемента должны соответствовать требованиям таблицы 1.

12.2 Используя значения, полученные в п. 11.2 настоящей методики поверки, рассчитать относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений интенсивности спектральной линии, S_i , %, для бария, кадмия, меди, марганца и цинка на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856 нм, соответственно, при аксиальном и радиальном способах наблюдения плазмы по формуле

$$S_i = \frac{100}{\bar{I}_i} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (I_{ij} - \bar{I}_i)^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где n – количество измерений;

I_{ij} – j -й результат измерений интенсивности линии i -ого элемента в контрольном растворе № 1 для аксиального способа наблюдения плазмы или № 2 для радиального способа наблюдения плазмы;

\bar{I}_i – среднеарифметическое результатов измерений интенсивности линии i -ого элемента в контрольном растворе № 1 для аксиального способа наблюдения плазмы или № 2 для радиального способа наблюдения плазмы

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{j=1}^n I_{ij}}{n} \quad (4)$$

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений интенсивности спектральной линии для каждого элемента должны соответствовать требованиям таблицы 1.

12.3 Используя значения, полученные в п. 11.2 настоящей методики поверки, рассчитать значение чувствительности, N_i , (имп/с)/(мг/дм³), для бария, кадмия, меди, марганца и цинка на длинах волн 455,403, 214,438, 324,754, 257,610 и 213,856, соответственно, при аксиальном и радиальном способах наблюдения плазмы по формуле

$$N_i = \frac{\bar{I}_i}{C_{ist}}, \quad (5)$$

где C_{ist} – концентрация i -ого элемента в контрольном растворе № 1 для аксиального способа наблюдения плазмы или № 2 для радиального способа наблюдения плазмы.

Полученные значения измерений чувствительности должны соответствовать требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки спектрометр признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на спектрометры не предусмотрено. Пломбирование спектрометров не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к применению.

13.5 По заявке заказчика при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности.

13.6 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.

**Старший инженер лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»**



А.С. Засухин

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Процедура приготовления контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов используются стандартные растворы элементов по п. 6 настоящей методики поверки, мерные колбы вместимостью 100,0 см³ не хуже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74, градуированные пипетки вместимостью 1 см³ не хуже 2 класса по ГОСТ 29227-91, вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.

А.1 Контрольный раствор № 1 представляет собой пятиэлементный водный раствор бария, кадмия, меди, марганца, цинка с массовой концентрацией каждого элемента 1 мг/дм³. Для приготовления контрольного раствора № 1 при помощи градуированной пипетки вместимостью 1,0 см³ отбирают по 0,1 см³ от каждого стандартного образца раствора элемента (ГСО 11243-2018, ГСО 11255-2018, ГСО 10942-2017, ГСО 10954-2017, ГСО 7760-2000) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

А.2 Контрольный раствор № 2 представляет собой пятиэлементный водный раствор бария, кадмия, меди, марганца, цинка с массовой концентрацией каждого элемента 10 мг/дм³. Для приготовления контрольного раствора № 2 при помощи градуированной пипетки вместимостью 1,0 см³ отбирают по 1,0 см³ от каждого стандартного образца раствора элемента (ГСО 11243-2018, ГСО 11255-2018, ГСО 10942-2017, ГСО 10954-2017, ГСО 7760-2000) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

А.3 Действительное значение массовой концентрации элемента в растворе C_i , мг/дм³, для контрольных растворов рассчитывают по формуле

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_k}, \quad (\text{A.1})$$

где C_0 – аттестованное значение массовой концентрации стандартного образца раствора элемента (паспорт СО), мг/дм³;

V_0 – объем исходного раствора стандартного образца см³;

V_k – объем приготовленного раствора (колбы), см³.

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов не превышает 2 %.

Примечание – Допускается приготовление контрольных растворов № 1 и № 2 путем последовательного разбавления соответствующих стандартных образцов раствора элементов водой по ГОСТ Р 52501-2005.