

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по производству
ФГУП «ВНИИОФИ»



Р.А. Родин
«12» марта 2018 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

**Спектрометры комбинационного рассеяния
inVia Qontor**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 018.Д4-18**

Главный метролог
ФГУП «ВНИИОФИ»

С.Н. Негода
«12» марта 2018 г.

Москва
2018 г.

1 Введение

Настоящая методика поверки распространяется на Спектрометры комбинационного рассеяния inVia Qontor (далее по тексту – спектрометры), предназначенные для идентификации и измерения содержания различных органических и неорганических веществ в твердых и жидких образцах, по спектрам комбинационного рассеяния в соответствии с аттестованными методиками измерений, и устанавливает операции при проведении их первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками – 1 год.

2 Операции поверки

2.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

| № п/п. | Наименование операций | Номер пункта НД по поверке | Обязательность выполнения операции | |
|--------|---|----------------------------|--|------------------|
| | | | При вводе в эксплуатацию и после ремонта | При эксплуатации |
| 1 | Внешний осмотр | 8.1 | Да | Да |
| 2 | Опробование | 8.2 | Да | Да |
| 3 | Проверка идентификации программного обеспечения | 8.3 | Да | Да |
| 4 | Определение метрологических характеристик | 8.4 | | |
| 5 | Определение спектрального диапазона и расчет относительной погрешности шкалы волновых чисел | 8.4.1 | Да | Да |
| 6 | Определение спектрального разрешения | 8.4.2 | Да | Да |

2.2 При получении отрицательных результатов при проведении хотя бы одной операции поверка прекращается.

2.3 Поверку средства измерений осуществляют аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели.

3 Средства поверки

3.1 При проведении первичной и периодической поверок должны быть применены средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

| Номер пункта методики поверки | Наименование средства поверки; номер документа, регламентирующего технические требования к средству, основные технические характеристики |
|-------------------------------|---|
| 8.4.1 – 8.4.2 | ГСО 8581-2004 Стандартный образец плотности жидкости (РЭП-3) Стандартный образец представляет собой Циклогексан по ГОСТ 14198-78 с плотностью при температуре $(20,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ от 772,2 до 787,2 кг/м ³ |

3.2 Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены и аттестованы в установленном порядке. Допускается также применение других средств, не приведенных в таблице 2, но обеспечивающих определение (контроль) метрологических характеристик поверяемых спектрометров с требуемой точностью.

4 Требования к квалификации поверителей

К проведению поверки допускают лиц, изучивших настоящую методику поверки и Руководство по эксплуатации спектрометров, имеющих квалификационную группу не ниже III в соответствии с правилами по охране труда и эксплуатации электроустановок, указанных в приложении к приказу Министерства труда и социальной защиты РФ от 24.07.13 № 328Н и прошедшие полный инструктаж по технике безопасности, прошедших обучение на право проведения поверки по требуемому виду измерений.

5 Требования безопасности

5.1 Система электрического питания приборов должна быть защищена от колебаний и пиков сетевого напряжения, искровые генераторы не должны устанавливаться вблизи приборов.

5.2 При выполнении измерений должны соблюдаться требования, указанные в «Правилах техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденных Госэнергонадзором, а также требования руководства по эксплуатации спектрометров.

5.3 Помещение, в котором проводятся измерения, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83

5.4 При проведении поверки следует соблюдать требования, установленные ГОСТ Р 12.1.031-2010, ГОСТ 12.1.040-83, правилами по охране труда при эксплуатации электроустановок. Оборудование, применяемое при поверке, должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.003-91. Воздух рабочей зоны должен соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88 при температуре помещения, соответствующей условиям испытаний для легких физических работ.

6 Условия поверки

6.1 При проведении поверки следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающей среды, °С.....от +15 до +35
- относительная влажность воздуха, %,от 20 до 80
- атмосферное давление, кПа.....от 94 до 106

6.2 В помещении, где проводится поверка, должны отсутствовать факторы появления пыли, интенсивных воздушных потоков, вибрации и паров, вызывающих коррозию.

7 Подготовка к поверке

7.1 Перед началом работы со спектрометрами необходимо внимательно изучить руководство по эксплуатации.

7.2 Установить в специальные гнезда спектрометра, в зависимости от комплектации, один из лазеров и решетку из состава спектрометра, в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

| Длина волны лазера возбуждения, нм | Решетка |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 488 | 2400 линий/мм |
| 514 | 1800 линий/мм или 1200 линий/мм |
| 532 | 1800 линий/мм или 1200 линий/мм |

| | |
|-----|---------------------------------|
| 633 | 1800 линий/мм или 1200 линий/мм |
| 785 | 1200 линий/мм |

7.3 Включить прибор, переведя кнопку питания, расположенную на задней панели прибора, в положение I. При этом переключатель должен подсветиться оранжевым светом.

7.4 Выбрать одну из перечисленных в таблице 3 и соответствующую входящему в состав прибора, проходящего поверку, лазеру длину волны лазерного излучения и включить соответствующий лазер.

7.5 Включите компьютер с установленным на него программным обеспечением WiRE.

7.6 Выдержать спектрометр в условиях, указанных в п.6.1 настоящей методики поверки один час.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр

8.1.1 Внешним осмотром спектрометров должно быть установлено:

- наличие маркировки, подтверждающей тип и заводской номер спектрометров;
- соответствие комплектности спектрометров требованиям нормативно-технической документации (руководство по эксплуатации и описание типа);
- отсутствие на наружных поверхностях спектрометров повреждений, влияющих на их работоспособность.

8.1.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если они соответствуют всем перечисленным выше требованиям.

8.2 Опробование

Опробование производится путем измерения отклонения линии Рамановского спектра кремния от линии 520 см^{-1} на образце монокристаллического кремния идущего в комплекте со спектрометром.

8.2.1 Поместить образец кремния в держатель микроскопа спектрометра. При включенном видимом освещении, с помощью перемещения столика по вертикальной оси, наблюдая через видеокамеру или окуляры, навести микроскоп на резкость на поверхности образца. Затем включить лазер спектрометра, ослабить его до минимального значения мощности, при котором он виден на мониторе видеокамеры, и, перемещая столик по вертикальной оси, добиться получения пятна лазера минимально возможного диаметра.

Задать следующие параметры сканирования:

- Grating scan type – Static
- Confocality – Standard
- Spectrum range – Centre 520 см^{-1} Raman Shift
- Exposure time – 1s
- Accumulations - 1
- Laser power – 10 %. Если мощность лазера слишком велика, следует ослабить ее, чтобы пик кремния 520 см^{-1} имел интенсивность от 5000 до 30000.
- Остальные параметры оставить по умолчанию.

8.2.2 Выделить диапазон от 450 до 580 см^{-1} в окне спектра. Провести фитирование полосы кремния 520 см^{-1} : **Analysis – Curve Fit - Add Curve**, добавить кривую под полосой 520 см^{-1} с помощью левой клавиши мыши, **Start Fit** и определить положение максимума пика **Centre**.

8.2.3 Спектрометры считаются прошедшими опробование, если отклонение линии Рамановского спектра кремния от линии 520 см^{-1} составляет не более 1 см^{-1} .

8.3 Проверка идентификации программного обеспечения

Проверяют соответствие идентификационных данных программного обеспечения сведениям, приведенным в описании типа на спектрометры.

8.3.1 Для просмотра идентификационных данных программного обеспечения спектрометров необходимо в главном окне программы WiRE зайти во вкладку Help и затем нажать на раздел About. После этого в главном окне программы отобразится наименование и номер версии программного обеспечения (см. рисунок 1).



Рисунок 1

8.3.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют значениям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4

| Идентификационные данные (признаки) | Значение |
|---|------------|
| Идентификационное наименование ПО | WiRE |
| Номер версии (идентификационный номер) ПО | 4.0 и выше |
| Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода) | - |

8.4 Определение метрологических характеристик

8.4.1 Определение спектрального диапазона и расчет относительной погрешности шкалы волновых чисел

8.4.1.1 Установить стандартный образец циклогексана ГСО 8581-2004 в закрытой таре прозрачного стекла, или открытой таре габаритные размеры которой позволят поместить ее под объектив спектрометра и записать спектр комбинационного рассеяния стандартного образца циклогексана ГСО 8581-2004. Для измерений следует использовать объективы с увеличением 5x или 10x. Образец помещается под объектив микроскопа и проводится запись спектра. Для этого следует использовать режим Step Scan, функцию Match Overlap, диапазон от 300 до 3000 см⁻¹. Необходимо подобрать фокусировку, Exposure Time и мощность лазера таким образом, чтобы интенсивность пика 2852,9 см⁻¹ находилась в диапазоне от 70000 до 100000 единиц интенсивности. После подбора

условий, записать спектр стандартного образца 10 (десять) раз, нажав на клавишу RUN (см. рисунки 2 и 3).

Определить положения максимумов пиков линий рамановского спектра ГСО 8581-2004 для циклогексана, указанные в таблице 5.

Таблица 5

| Положение максимумов пиков линий рамановского спектра стандартного образца циклогексана, с обозначением допустимых отклонений, см ⁻¹ (согласно Стандартному руководству ASTM E1840-96(2014)) |
|---|
| 384,10 ± 0,78 |
| 426,30 ± 0,41 |
| 801,30 ± 0,96 |
| 1028,30 ± 0,45 |
| 1157,60 ± 0,94 |
| 1266,40 ± 0,58 |
| 1444,40 ± 0,30 |
| 2664,40 ± 0,42 |
| 2852,90 ± 0,32 |
| 2923,80 ± 0,36 |
| 2938,30 ± 0,51 |

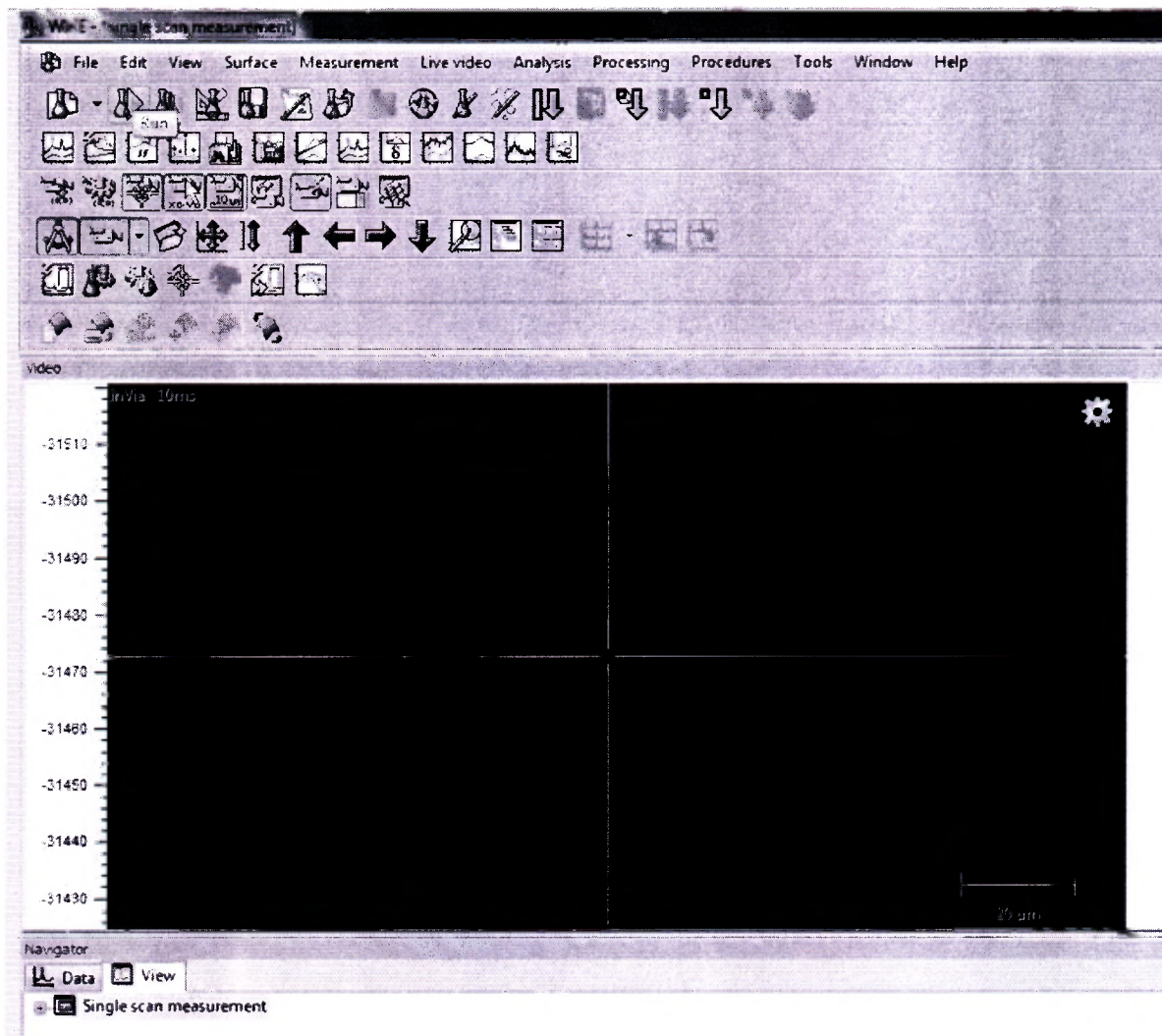


Рисунок 2

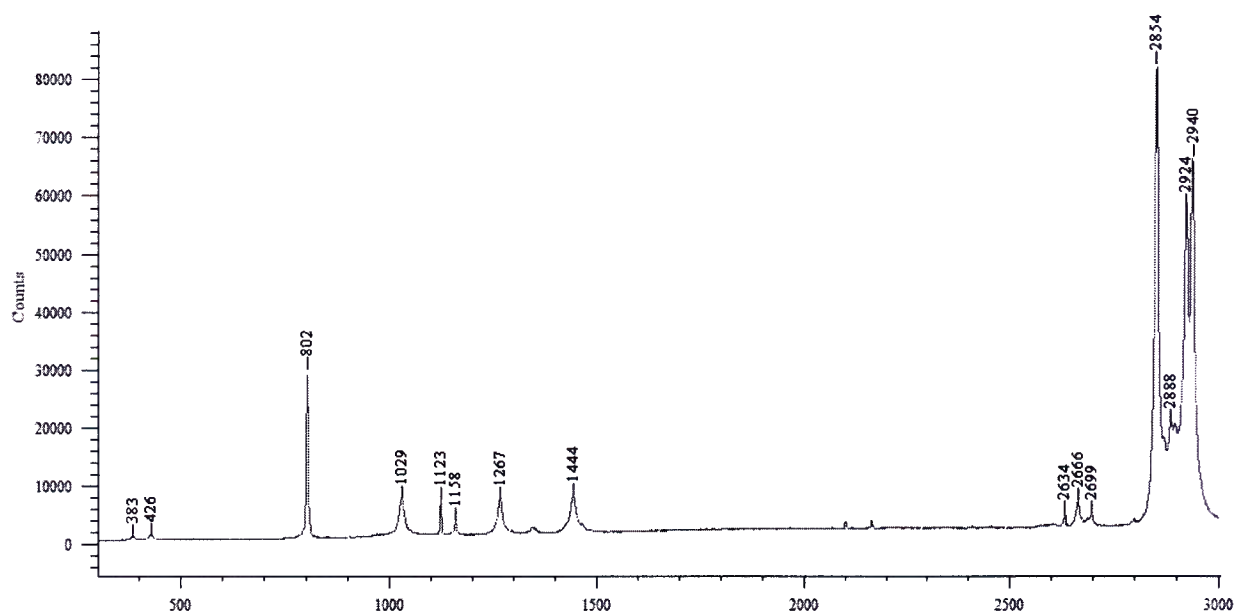


Рисунок 3 - Спектр стандартного образца циклогексана ГСО 8581-2004

8.4.1.2 Если пики $384,1 \text{ см}^{-1}$ и $426,3 \text{ см}^{-1}$ имеют настолько малую интенсивность, что точно определить их положение невозможно, следует повторно записать спектр в

диапазоне от 300 до 1000 см^{-1} , увеличив Exposure Time так, чтобы высота пика 801,3 см^{-1} составляла от 20000 до 40000 единиц интенсивности.

8.4.1.3 Рассчитать среднее арифметическое значение каждого волнового числа $\bar{\nu}_i$, см^{-1} по формуле 1:

$$\bar{\nu}_i = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \nu_i^j}{n}, \quad (1)$$

где ν_i^j – значения волнового числа, соответствующее положению максимума i -го пика рамановского спектра при j -м измерении, см^{-1}

$n = 10$ – число измерений.

8.4.1.4 Рассчитать среднее квадратическое отклонение среднего арифметического каждой серии измерений волновых чисел S_x , см^{-1} по формуле 2:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=n} (\nu_i^j - \bar{\nu}_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2)$$

8.4.1.5 Рассчитать значение случайной погрешности ε , см^{-1} каждой серии измерений волновых чисел по формуле 3:

$$\varepsilon = t \cdot S_x \quad (3)$$

где t – коэффициент Стьюдента (значение коэффициента Стьюдента для $n=10$ при $P=0,95$ по ГОСТ Р 8.736-2011 $t = 2,26$).

8.4.1.6 Рассчитать значение среднего квадратического отклонения неисключенной систематической погрешности S_θ , см^{-1} , каждой серии измерений по формуле 4:

$$S_\theta = \frac{\theta_\Sigma}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

где θ_Σ – допустимое отклонение опорных значений волновых чисел, указанное в таблице 5 для каждой линии циклогексана, см^{-1} .

8.4.1.7 Рассчитать значение суммарного среднего квадратического отклонения S_Σ , см^{-1} каждой серии измерений волновых чисел по формуле 5:

$$S_\Sigma = \sqrt{S_\theta^2 + S_x^2} \quad (5)$$

8.4.1.8 Рассчитать значение относительной погрешности $\Delta_{\text{отн}}$, %, каждой серии измерений волновых чисел по формуле 6 и выбрать среди них наибольшее:

$$\Delta_{\text{отн}} = \frac{K \cdot S_\Sigma}{\bar{\nu}_i} \cdot 100 \% \quad (6)$$

где K – коэффициент, который рассчитывается по формуле 7:

$$K = \frac{\varepsilon + \theta_\Sigma}{S_x + S_\theta} \quad (7)$$

8.4.1.9 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если спектральный диапазон по шкале волновых чисел составляет от 380 до 2940 см^{-1} , а пределы относительной погрешности шкалы волновых чисел не превышают ± 1 %.

8.4.2 Определение спектрального разрешения

Спектральное разрешение определяется путем измерения ширины на полувысоте линии 801,3 см^{-1} рамановского спектра стандартного образца циклогексана ГСО 8581-2004.

8.4.2.1 Провести установку параметров: режим Static, Centre 800 см^{-1} . Регистрируя спектры образца циклогексана, подобрать Exposure Time и мощность лазера таким образом, чтобы интенсивность пика 801,3 см^{-1} находилась в диапазоне от 4000 до 10000 единиц интенсивности. Снять спектр 10 (десять) раз и вычислить среднее значение

ширины на полувысоте линии $801,3 \text{ см}^{-1}$ (Width), используя процедуру Curve Fit в программном обеспечении.

8.4.2.2 Спектрометры считаются прошедшими операцию поверки, если спектральное разрешение, не превышает 10 см^{-1} .

9 Оформление результатов поверки

9.1 Результаты измерений заносятся в протокол (приложение 1).

9.2 Спектрометры, прошедшие поверку с положительным результатом, признаются годными и допускаются к применению. На них выдается свидетельство о поверке установленной формы и наносится знак поверки согласно Приказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

9.3 Спектрометры, прошедшие поверку с отрицательным результатом, признаются непригодными, не допускаются к применению. Свидетельство о предыдущей поверке и (или) оттиск поверительного клейма аннулируются и выписываются «Извещение о непригодности» с указанием причин в соответствии с требованиями Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации №1815 от 02.07.2015.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИОФИ»

А.В.Иванов

Начальник сектора ФГУП «ВНИИОФИ»

А.Н. Шобина

Инженер ФГУП «ВНИИОФИ»

В.М. Сергеева

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
к Методике поверки
«Спектрометры комбинационного рассеяния inVia Qontor»

ПРОТОКОЛ
первичной / периодической поверки
от «_____» _____ 201_ года

Средство измерений: Спектрометры комбинационного рассеяния inVia Qontor

_____ (Наименование СИ, тип (если в состав СИ входит несколько автономных блоков

_____ то приводят их перечень (наименования) и типы с разделением знаком «косая дробь» /)

Зав.№ _____ **№/№** _____

_____ Заводские номера блоков

Принадлежащее _____

_____ Наименование юридического лица, ИНН

Поверено в соответствии с методикой поверки МП 018.Д4-18 «Спектрометры комбинационного рассеяния inVia Qontor. Методика поверки», утвержденной ФГУП «ВНИИОФИ» 12 марта 2018 года.

_____ Наименование документа на поверку, кем утвержден (согласован), дата

С применением эталонов _____

_____ (наименование, заводской номер, разряд, класс точности или погрешность)

При следующих значениях влияющих факторов:

(приводят перечень и значения влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | от +15 до +35 |
| - относительная влажность воздуха, % | от 20 до 80 |
| - атмосферное давление, кПа | от 94 до 106 |

Получены результаты поверки метрологических характеристик:

| Характеристика | Результат | Требования методики поверки |
|---|-----------|-----------------------------|
| Спектральный диапазон, см ⁻¹ | | от 380 до 2940 |
| Спектральное разрешение, см ⁻¹ , не более | | 10 |
| Пределы допускаемой относительной погрешности шкалы волновых чисел, % | | ±1 |

Рекомендации _____

_____ Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители: _____

_____ подписи, ФИО, должность