

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
(ФГУП «УНИИМ»)**

Утверждаю
Директор ФГУП «УНИИМ»



С.В. Медведевских

2018 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Спектрометр оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой

SPECTRO ARCOS

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 230-241-2017

Екатеринбург

2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)**
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Зеньков Е.О.**
- 3 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» в январе 2018 г.**

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.....	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ.....	5
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ.....	5
5	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ	6
6	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ	6
7	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ	6
8	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ.....	6
	8.1 ВНЕШНИЙ ОСМОТР	6
	8.2 ОПРОБОВАНИЕ	7
	8.3 ПРОВЕРКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	7
9	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ	9
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	11
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	14

Государственная система обеспечения единства измерений Спектрометр оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS Методика поверки	МП 230-241-2017
--	------------------------

Дата введения в действие: январь 2018 г

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на спектрометр оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS зав. № 133159/11 (далее – спектрометр) производства фирмы «Spectro Analytical Instruments GmbH», Германия и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Поверка спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики. Интервал между поверками – один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России N 1815 от 02.07.2015 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

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

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности.

3 Операции поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	8.1	да	да
2 Опробование	8.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик	8.3		
3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала	8.3.1	да	да
3.2 Проверка относительной погрешности результатов измерений массовой доли элементов	8.3.2	да	да
3.3 Проверка диапазона измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах	8.3.3	да	нет
3.4 Проверка пределов обнаружения	8.3.4	да	нет
3.5 Проверка диапазона измерений массовой концентрации элементов в водных растворах	8.3.5	да	нет

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

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО 7877-2000 (массовая концентрация ионов свинца 1,0 г/дм³, отн. погрешность $\pm 1,0\%$);
- ГСО 7875-2000 (массовая концентрация ионов марганца 1,0 г/дм³, отн. погрешность $\pm 1,0\%$);
- ГСО 7143-95/7144-95 (массовая концентрация ионов мышьяка (0,095 – 0,105) г/дм³/ (0,0475 - 0,0525) г/дм³, отн. погрешность $\pm 1,0\%$);
- ГСО 7876-2000 (массовая концентрация ионов марганца 10 г/дм³, отн. погрешность $\pm 1,0\%$);
- ГСО 1809-91П (массовая доля серы 0,0204 %, абс. погрешность $\pm 0,0005\%$; массовая доля хрома 1,10 %, абс. погрешность $\pm 0,01\%$);
- ГСО 3011-2002 (массовая доля железа 99,1 %, абс. погрешность $\pm 0,1\%$);
- весы лабораторные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- колбы и цилиндры мерные по ГОСТ 1770;

- стакан стеклянный по ГОСТ 23932.

4.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих требуемую точность и диапазоны измерений.

5 Требования безопасности и требования к квалификации поверителей

5.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №328н от 24 июля 2013 г., требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

5.2 Поверитель перед проведением поверки спектрометров должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на спектрометр и пройти обучение по технике безопасности на месте проведения поверки.

6 Условия проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 18 до 25
- относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °С), %, не более 80

6.2 Спектрометры устанавливаются вдали от источников магнитных и электрических полей.

7 Подготовка к поверке

7.1 Спектрометр подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ).

7.2 Стандартные образцы, используемые при поверке, подготовить в соответствии с их инструкцией по применению.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование

8.2.1 Проверить работоспособность органов управления и регулировки спектрометра при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО спектрометра. Идентификационные данные ПО идентифицируется при включении спектрометра или при обращении к соответствующему подпункту меню. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	Smart Analyzer Vision
Номер версии ПО	5.0
Цифровой идентификатор ПО	-

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала

Проверку относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала провести с использованием проб на основе ГСО, приготовленных по Приложению А, с массовой концентрации не менее 0,5 мг/дм³.

Установить режим работы спектрометра в соответствии с РЭ для измерений относительной интенсивности спектральной линии от конкретного элемента ГСО.

Выполнить не менее 10 измерений выходного сигнала каждого из используемых ГСО.

По результатам измерений для каждого ГСО вычислить среднее арифметическое выходного сигнала (\bar{I}_j) и относительное СКО (S_{oj}) результатов измерений выходного сигнала по формулам:

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

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

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

n - количество измерений выходного сигнала.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.2 Проверка относительной погрешности результатов измерений массовой доли элементов

Для проверки относительной погрешности измерений массовой доли элементов выбрать не менее трех элементов в ГСО, указанных в разделе 4, таким образом, чтобы значения массовой доли элементов находились в начале, середине и в конце диапазона измерений. На основе выбранных ГСО готовят растворы по Приложению А.

Выполнить не менее пяти измерений массовой доли каждого выбранного элемента в ГСО. Для каждого случая рассчитать среднее арифметическое (\bar{X}_i) и относительную погрешность (δ_i) измерений массовой доли элементов по формулам:

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

$$\delta_i = \frac{\frac{tS_i}{\sqrt{n}} + |\bar{X}_i - A_i| + |\Delta A_i|}{\left[\frac{S_i}{\sqrt{n}} + \frac{|\bar{X}_i - A_i| + |\Delta A_i|}{\sqrt{3}} \right] A_i} \cdot \sqrt{\frac{(|\bar{X}_i - A_i| + |\Delta A_i|)^2}{3} + \frac{S_i^2}{n}} \cdot 100, \quad (4)$$

где X_{ij} - j -ое измеренное значение массовой доли i -го элемента в ГСО, %;

A_i - значение массовой доли i -го элемента в ГСО, %;

ΔA_i - абс. погрешность массовой доли i -го элемента в ГСО, %;

n - количество измерений;

t - коэффициент Стьюдента, равный 2,78 при $n=5$

S_i - СКО измерений массовой доли i -го элемента в ГСО, %, рассчитываемый по формуле

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_i - X_{ij})^2}{n-1}}. \quad (5)$$

Полученные значения относительной погрешности измерений массовой доли элементов должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.3 Проверка диапазона измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах

Проверку диапазона измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах провести одновременно с определением отн. погрешности по 8.3.2 (провести измерения массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах в начале, середине и в конце диапазона измерений).

Полученные значения диапазона измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.4 Проверка пределов обнаружения

Проверка предела обнаружения элементов провести в следующей последовательности. Приготовить растворы на основе разбавления ГСО со значениями, соответствующим пределам обнаружения. Провести измерения массовой концентрации элементов в приготовленных растворах в соответствии с РЭ. Полученные значения пределов обнаружения элементов должны соответствовать указанным в таблице 3.

8.3.5 Проверка диапазона измерений массовой концентрации элементов в водных растворах

Проверку диапазона измерений массовой концентрации элементов в водных растворах провести с помощью растворов на основе разбавления ГСО, приготовленных по приложению А: приготовить 2 раствора, в которых массовая концентрация элементов соответствует началу и концу диапазона измерений, т.е. $(1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4})$ г/дм³ и (5-10) г/дм³. Провести измерения массовой концентрации элементов в приготовленных растворах.

Полученные значения массовой концентрации элементов в водных растворах должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

Таблица 3 – Метрологические характеристики спектрометра

Наименование характеристик	Значения характеристик
Предел обнаружения контрольных элементов, мкг/дм ³ , не хуже (с распылителем поперечного потока) Марганец Мышьяк Свинец	0,2 1,0 1,0
Диапазон измерения массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах, %	от 0,005 до 90
Диапазон измерения массовой концентрации элементов в водных растворах, г/дм ³	от $1 \cdot 10^{-6}$ до 10
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала, при массовой концентрации не менее 0,5 мг/дм ³ , %	1
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли элементов, %	± 5

9 Оформление результатов поверки

9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения Б.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки наносится на лицевую панель спектрометра в соответствии с рисунком 1, приведенным в Описании типа.

9.3 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

Разработчик:

Инженер I категории лаб. 241 ФГУП «УНИИМ»



Е.О. Зеньков

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления растворов на основе ГСО

А.1. Приготовление растворов с известными значениями массовой концентрации элементов на основе разбавления ГСО водных растворов ионов

А.1.1 Для приготовления растворов на основе разбавления ГСО (далее - растворы) с известными значениями массовой концентрации элементов используют следующее:

- ГСО по п.4 настоящей методики;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

А.1.2 Условия приготовления растворов

- температура окружающего воздуха, °С от 18 до 25;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80.

А.1.3 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления ГСО с известными значениями массовой концентрацией элемента.

Растворы приготовить путем последовательного разбавления стандартного образца.

А.1.3.1 В чистую, сухую мерную колбу поместить аликвотную часть исходного ГСО объемом, вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_1 \cdot V_2}{A_2}, \quad (\text{A.1})$$

где A_1 - аттестованное значение массовой концентрации элемента в исходном ГСО (приведено в паспорте), мг/дм³; A_2 - значение концентрации, которое необходимо приготовить, мг/дм³; V_2 - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки спектрометра, дм³.

А.1.3.2 Затем колбу заполнить до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и тщательно перемешать.

А.1.3.3 Растворы на основе разбавления ГСО используют только в день приготовления.

А.2 Процедура приготовления растворов на основе ГСО сталей, сплавов, ферросплавов.

А.2.1 Приготовление растворов ГСО сталей, сплавов

А.2.1.1 Приготовление раствора ГСО сталей с содержанием определяемых элементов менее 5 % масс., вольфрама менее 1 % масс, и титана менее 0,5 % масс.

Навеску ГСО массой 0,1000 г помещают в стеклянный стакан вместимостью (150-200) см³, приливают 20 см³ раствора HCl 1:1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Осторожно приливают 1 см³ HNO₃ и упаривают полученный раствор до объема 10 см³. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло дистиллированной водой. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если при растворении ГСО остается нерастворимый осадок, то раствор пробы фильтруют в мерные колбы вместимостью 200 см³ через фильтр «белая лента», промывают осадок на фильтре вначале небольшими порциями горячего раствора HCl 2:100 до исчезновения желтой окраски фильтра, а затем горячей водой. Помещают фильтры в платиновые тигли. Высушивают, озоляют при температуре ~ 800 °С. Полученный остаток сплавляют при 1000 °С с (1 - 1,5) г смеси Na₂CO₃ + Na₂B₄O₇ × 10 H₂O 2:1. Плав выщелачивают при умеренном нагревании раствором HCl 1:9. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

А.2.1.2 Приготовление раствора ГСО сталей с содержанием определяемых элементов более 5 % масс., вольфрама менее или равным 5 % масс, и титана менее или равным 5 % масс.

Навеску ГСО массой 0,1000 г помещают в стеклянный стакан вместимостью (150 – 200) см³, приливают 20 см³ смеси кислот: HCl:HNO₃:H₃PO₄:H₂O 2:1:1:2, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой.

А.2.2 Приготовление растворов ГСО ферросплавов.

А.2.2.1 Приготовление растворов ГСО ферросиликомарганца

Навеску ГСО ферросиликомарганца массой 0,2 г помещают в никелевый тигель, содержащий 5 г гидроксида калия и приливают 1 см³ этилового спирта. Тигель нагревают на плите до растворения содержимого и образования корки. Затем помещают тигель в муфель, нагретый до температуры 380°С - 400 °С, и выдерживают при этой температуре (10-15) минут.

Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 400 см³, добавляют 100 см³ горячей дистиллированной воды и нагревают до полного растворения плава. Тигель вынимают, обмывают водой и удаляют. К полученному раствору добавляют 30 см³ соляной кислоты и ставят на плитку до просветления раствора. Перегреть раствор нельзя, может выпасть осадок. Затем раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

А.2.2.2 Приготовление растворов ГСО феррованадия.

Навеску ГСО феррованадия массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, растворяют при нагревании в 30 см³ смеси кислот (в коническую колбу вместимостью 1000 см³ помещают 300 см³ дистиллированной воды, затем мерным цилиндром осторожно приливают 600 см³ азотной кислоты (1:1), 300 см³ серной кислоты и 30 см³ соляной кислоты (1:1). После охлаждения до комнатной температуры, раствор переносят в мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой, и тщательно перемешивают), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки дистиллированной водой.

А.2.2.3 Приготовление растворов ГСО ферромolibдена.

Навеску ГСО ферромolibдена массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, до прекращения выделения бурых окислов. Затем добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, до полного растворения на плитке. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Спектрометр оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS, зав № 133159/11.

Документ на поверку: МП 230-241-2017 «ГСИ. Спектрометр оптический эмиссионный с индуктивно связанной плазмой SPECTRO ARCOS. Методика поверки».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °С _____

- относительная влажность воздуха, % _____

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица Б.1 – Результаты проверки СКО результатов измерений выходного сигнала

Значение массовой концентрации компонента в ГСО, мг/дм ³	№ измерения	Результаты измерения выходного сигнала, усл. ед	Среднее арифметическое измеренное значение выходного сигнала, усл. ед.	Относительное СКО результатов измерений выходного сигнала, %	Нормируемые значения отн. СКО результатов измерений выходного сигнала, %
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
	7				
	8				
	9				
	10				

Таблица Б.2 – Результаты проверки относительной погрешности результатов измерений массовой доли элементов

Значение массовой доли компонента в ГСО, %	№ измерения	Результаты измерения массовой доли элемента на спектрометре, %	Относительная погрешность результатов измерений массовой доли элементов, %	Нормируемые значения относительной погрешности результатов измерений массовой доли элементов, %
	1			
	2			
	3			
	4			
	5			

Таблица Б.3 – Результаты проверки диапазонов измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах

Полученные значения диапазона измерений массовой доли элементов в сталях, сплавах, ферросплавах, %	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)

Таблица Б.4 – Результаты проверки пределов обнаружения

Элемент	Полученные значения пределов обнаружения, мкг/дм ³	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)
Марганец		
Мышьяк		
Свинец		

Результат проведения поверки: _____

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности)

от «__» _____ 20__ г, № _____

Поверитель _____

подпись (Ф.И.О.)

Организация, проводившая поверку _____