

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

ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ»

С.В. Медведевских



« 19 » 12 2016 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Анализаторы удельной поверхности и пористости

адсорбционные ASAP 2020

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 79-241-2010

с изменением №1

Екатеринбург

2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ к.х.н., Собина Е.П.

3 УТВЕРЖДЕНА директором ФГУП «УНИИМ» в 2010 г.

Изменение №1 утверждено ФГУП «УНИИМ» «__» _____ 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.....	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ.....	4
4	КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	5
5	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ.....	6
6	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	7
7	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ.....	8
8	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ	8
9	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ	8
10	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) РАСЧЕТ ПОГРЕШНОСТИ МОДЕЛИРУЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ И УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР.....	11
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) ПРОТОКОЛ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ	12

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020. Методика поверки с изменением №1.	МП 79-241-2010
--	----------------

Дата введения в действие: « ____ » _____ 2016 г.

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020 (модификации ASAP 2020HV, ASAP 2020C, ASAP 2020K-HV, ASAP 2020Plus-HV, ASAP 2020Plus-K, ASAP 2020Plus-C, ASAP 2020Plus-K-C, ASAP 2020MP, ASAP 2020C-MP, ASAP 2020K-MP, ASAP 2020K-C-MP, ASAP 2020Plus-MP, ASAP 2020Plus-C-MP, ASAP 2020Plus-K-MP, ASAP 2020Plus-K-C-MP) (далее - анализаторы), производства фирмы «MICROMERITICS» (США) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Настоящая методика поверки распространяется также на ранее выпущенные средства измерений.

Поверка анализатора должна производиться в соответствии с требованием настоящей методики. Интервал между поверками – один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельств о поверке»;

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

Приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

ГОСТ 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

(Измененная редакция, Изм. №1).

3 Операции поверки

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

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта НД по поверке	Обязательность проведения операций при поверке	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр	9.1	да	да
2 Опробование	9.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик:	9.3		
3.1 Проверка относительной погрешности измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор	9.3.1	да	да
3.2 Проверка диапазонов измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор	9.3.2	да	нет

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

3.3 По требованию заказчика поверка может проводиться в ограниченном диапазоне измерений и только по требуемым измеряемым величинам.

(Измененная редакция, Изм. №1).

4 Контролируемые технические и метрологические характеристики

Контролируемые метрологические характеристики анализаторов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные технические и метрологические характеристики анализатора

Наименование характеристик	Значения характеристик для модификаций		
	ASAP 2020N	ASAP 2020HV, ASAP 2020C, ASAP 2020K-HV, ASAP 2020Plus-HV, ASAP 2020Plus-K, ASAP 2020Plus-C, ASAP 2020Plus-K-C	ASAP 2020MP, ASAP 2020C-MP, ASAP 2020K-MP, ASAP 2020K-C-MP, ASAP 2020Plus-MP, ASAP 2020Plus-C-MP, ASAP 2020Plus-K-MP, ASAP 2020Plus-K-C-MP
Диапазон измерений удельной поверхности, м ² /г	от 0,01 до 4000	от 0,001 до 4000	от 0,001 до 4000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности, % для поддиапазонов			
от 0,001 до 0,1 м ² /г включ.	± 40	± 40	± 40
св. 0,1 до 4000 м ² /г включ.	± 5,0	± 5,0	± 5,0

продолжение таблицы 2

Диапазон измерений диаметра пор, нм	от 2 до 100	от 2 до 100	от 0,35 до 100
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений диаметра пор, %	± 5,0	± 5,0	± 5,0
Диапазон измерения удельного объема пор, см ³ /г	от 2·10 ⁻⁴ до 2,00	от 2·10 ⁻⁴ до 2,00	от 2·10 ⁻⁴ до 3,00
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор, %, в диапазонах измерений от 2·10 ⁻⁴ до 2·10 ⁻³ см ³ /г включ.	± 10	± 10	± 10
св. 2·10 ⁻³ до 2,00 см ³ /г включ.	± 5,0	± 5,0	± 5,0

(Измененная редакция, Изм. №1).

5 Средства поверки

5.1 При проведении поверки должны применяться следующие средства:

5.1.1 ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов;

5.1.2 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al₂O₃ СО УНИИМ) ГСО 10449-2014 со следующими метрологическими характеристиками:

- интервал аттестованных значений удельной поверхности от 100 до 300 м²/г, границы относительной погрешности аттестованного значения ±3,0 %;

- интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,2 до 1,0 см³/г, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;

- интервал аттестованных значений среднего диаметра пор от 5 до 20 нм, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;

- интервал аттестованных значений удельной адсорбции азота при минус 196 °С и равновесном давлении азота P/P₀=0,10; 0,20; 0,30; 0,99 в интервале от 1,5 до 25 моль/кг, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений удельной адсорбции ± 3,0 %);

5.1.3 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) ГСО 10734-2015 со следующими метрологическими характеристиками:

- интервал аттестованных значений удельной поверхности от 500 до 1200 м²/г, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;

- интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,1 до 0,5 см³/г, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;

- интервал аттестованных значений преобладающего диаметра пор от 0,4 до 0,9 нм, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0$ %;

- интервал аттестованных значений удельной адсорбции азота при минус 196 °С и равновесном давлении азота в диапазоне относительных давлений P/P_0 от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$ в интервале от 0,001 до 20 моль/кг, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений удельной адсорбции азота ± 30 % при P/P_0 ($1,0 \cdot 10^{-6}$ - $1,7 \cdot 10^{-4}$); ± 4 % при P/P_0 ($1,7 \cdot 10^{-4}$ - $1,0 \cdot 10^{-1}$)%);

5.1.4 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого углерода (С СО УНИИМ) ГСО 10735-2015 со следующими метрологическими характеристиками:

- интервал аттестованных значений удельной поверхности от 30 до 60 м²/г, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1,3$ %;

5.1.5 весы I (специального) класса точности (НПВ= 200 г, $\Delta = \pm 0,001$ г) по ГОСТ OIML R 76-1-2011;

5.1.6 термогигрометр CENTER, (10 - 100) %; $\Delta = \pm 3$ %; (минус 20 - 60) °С; $\Delta = \pm 0,5$ °С);

5.1.7 гелий газообразный особой чистоты по ТУ 51-940-80 (чистотой не менее 99,99 %);

5.1.8 азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (чистотой не менее 99,99 %);

5.1.9 криптон газообразный особой чистоты по ГОСТ 10218-77 (чистотой не менее 99,99 %), (рекомендуется применять при проверке нижнего диапазона измерений удельной поверхности);

5.1.10 аргон газообразный особой чистоты по ТУ 2114-005-53373468-2006 (чистотой не менее 99,99 %). (рекомендуется применять для анализаторов с возможностью измерений микропор в диапазоне от 0,35 до 2,0 нм);

5.1.11 жидкий азот третьего сорта по ГОСТ 9293-74 (чистотой не хуже 99,5 %);

5.2 Допускается применение других стандартных образцов и средств измерений с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в 5.1.

(Измененная редакция, Изм. №1).

6 Требования безопасности

6.1 Процесс проведения поверки относится к вредным условиям труда.

6.2 Помещение, в котором проводится поверка, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.3 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда России от 24.07.2013 N 328н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.1.019 и эксплуатационной документацией на анализатор.

(Измененная редакция, Изм. №1).

7 Условия проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны выполняться следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 20 до 25;
- относительная влажность воздуха (при $t = 20$ °С), % от 30 до 70;

8 Подготовка к поверке

8.1 Стандартные образцы подготавливают к измерениям в соответствии с инструкциями по применению.

8.2 Анализатор подготавливают к выполнению измерений в соответствии с Руководством по эксплуатации (далее – РЭ) на анализатор.

(Измененная редакция, Изм. №1).

9 Проведение поверки

9.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должны быть установлены:

- соответствие комплектности анализатора (за исключением запасных и других частей, не влияющих на метрологические характеристики);
- отсутствие каких-либо внешних дефектов, препятствующих его нормальной работе;
- четкость обозначений и маркировки.

При установлении дефектности, препятствующей нормальному использованию анализатора, его бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

9.2 Опробование

9.2.1 Включить в соответствии с РЭ программное обеспечение (далее - ПО) и выждать завершения самотестирования анализатора.

9.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО анализатора. Номер версии ПО идентифицируется при включении анализаторов путем вывода на экран номера версии. Номер версии ПО должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 5.

Таблица 3

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование программного обеспечения	ASAP 2020
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	V 1.0x и выше
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-

(Измененная редакция, Изм. №1).

9.3 Проверка метрологических характеристик

9.3.1 Проверка относительной погрешности измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор

Провести не менее 5 измерений каждой из характеристик анализатора в соответствии с РЭ, указанных в разделе 4 ГСО 10449-2014, ГСО 10735-2015, а также с применением метода варьирования навески ГСО 10735-2015 для проверки удельного объема пор в первом поддиапазоне измерений в соответствии с таблицей 4. Погрешность измерений удельной поверхности в нижнем поддиапазоне измерений провести методом варьирования навески путем непосредственного сличения результатов измерений на анализаторе и ГЭТ 210-2014 с применением эталона сравнения в виде порошка меди (Cu ЭС 251-04)¹ с действительным значением удельной поверхности (0,2406±0,0041) м²/г (для измерений рекомендуется использовать в качестве газа адсорбата криптон). В этом случае в качестве аттестованного значения величины для эталона сравнения используется действительное значение удельной поверхности, воспроизводимое ГЭТ 210-2014. ГСО 10734-2015 применяются только для проверки погрешности измерений диаметра микропор в диапазоне от 0,35 до 2,0 нм для следующих моделей анализаторов ASAP 2020MP, ASAP 2020C-MP, ASAP 2020K-MP, ASAP 2020K-C-MP, ASAP 2020Plus-MP, ASAP 2020Plus-C-MP, ASAP 2020Plus-K-MP, ASAP 2020Plus-K-C-MP (в качестве адсорбата рекомендуется применение аргона).

Таблица 4 – Пример расчетов при моделировании навесок исходного стандартного образца и эталона сравнения

Наименование ГСО/эталона сравнения	Аттестованная характеристика	Аттестованное значение СО	Границы относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95	Масса, задаваемая в анализатор, г	Масса, помещаемая в пробирку для измерений, г	Моделируемое значение	Границы относительной погрешности моделируемого значения при P=0,95, %
ГСО 10449-2014	Удельный объем пор V, см ³ /г	0,6367	2,9	10	0,01	0,000636	± 5,8
Cu ЭС 251-04	Удельная поверхность (БЭТ) S, м ² /г	0,24	± 1,7	1,0000	1,0000	0,24	± 1,7
Cu ЭС 251-05	Удельная поверхность (БЭТ) S, м ² /г	0,24	± 1,7	1,0000	0,1000	0,024	± 1,8
Cu ЭС 251-05	Удельная поверхность (БЭТ) S, м ² /г	0,24	± 1,7	1,0000	0,0100	0,0024	± 5,3

Алгоритм для расчета моделируемых значений удельной поверхности и удельного объема пор и их погрешности приведены в приложении А.

Рассчитать относительную погрешность (δ_0), % результатов измерений каждой из характеристик анализатора по формуле

$$\delta_0 = \frac{\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} + |\bar{X} - A| + |\Delta A|}{\left[\frac{S}{\sqrt{n}} + \frac{|\bar{X} - A| + |\Delta A|}{\sqrt{3}} \right] \cdot A} \cdot \sqrt{\frac{(|\bar{X} - A| + |\Delta A|)^2}{3} + \frac{S^2}{n}} \cdot 100, \quad (1)$$

¹ Допускается применять стандартный образец утвержденного типа в диапазоне от 0,1 до 10 м²/г с относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 3 % при P=0,95

где $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ - среднее значение характеристики;

t - коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n , равен 2,78 для $n=5$ $P=0,95$;

A - аттестованные значения характеристики ГСО или моделируемое значение характеристики по таблице 4;

ΔA - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО, приведенная в паспорте на ГСО, или моделируемого значения;

$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$ - СКО единичного результата измерения характеристики;

n - количество измерений.

Полученные значения относительной погрешности каждой характеристики должны находиться в интервалах, указанных в таблице 2.

9.3.2 Проверка диапазонов измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор

Проверка диапазонов измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор провести одновременно с определением погрешности по 9.3.1 настоящей методики. Диапазоны измерений должны соответствовать диапазонам, указанным в таблице 2.

10 Оформление результатов поверки

10.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений, в котором указывается соответствие анализатора предъявляемым к нему требованиям. Форма протокола приведена в Приложении Б.

10.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815. Знак поверки наносится на анализатор.

(Измененная редакция, Изм. №1).

10.3 При отрицательных результатах поверки анализатор признают непригодным к применению, свидетельство о поверке аннулируют, и выписывают извещение о непригодности к применению с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815.

(Измененная редакция, Изм. №1).

Разработчик:

Зав. лаборатории 251 ФГУП УНИИМ



Е.П. Собина

Приложение А

(обязательное)

Расчет погрешности моделируемых значений удельной поверхности и удельного объема пор

Относительную погрешность моделируемого значения удельной поверхности или удельного объема пор рассчитать по формуле

$$\delta_0 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2}, \quad (\text{A.1})$$

где Δm - абсолютная погрешность измерения массы, г;

m - масса навески, г;

ΔA - абсолютная погрешность аттестованного значения удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) или удельного объема ($\text{см}^3/\text{г}$) в ГСО;

A - аттестованное значение удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) или удельного объема ($\text{см}^3/\text{г}$) в ГСО.

Полученные значения относительной погрешности моделируемого значения удельной поверхности и удельного объема пор приведены в таблице 2.

(Измененная редакция, Изм. №1).

Приложение Б
(обязательное)
Протокол проведения поверки

Анализатор удельной поверхности и пористости адсорбционный ASAP, модификация _____,
зав № _____

Документ на поверку: ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020. Методика поверки. МП 79-241-2016 с изменением № 1

Информация об использованных средствах поверки _____

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °С _____

- относительная влажность воздуха, % _____

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Результаты подготовки к проведению поверки

Результаты проверки метрологических характеристик

Таблица Б.1 – Результаты проверки относительной погрешности измерений удельной поверхности

Индекс ГСО и аттестованное значение удельной площади поверхности, м ² /г	№	Результаты измерения удельной поверхности на анализаторе, м ² /г	Среднее значение удельной поверхности, измеренное на анализаторе, м ² /г	Значение относительной погрешности измерений удельной поверхности, %	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				

Таблица Б.2 – Результаты проверки относительной погрешности измерений удельного объема пор

Индекс ГСО и аттестованное значение удельного объема пор, см ³ /г	№	Результаты измерения удельного объема пор на анализаторе, см ³ /г	Среднее значение удельного объема пор, измеренное на анализаторе, см ³ /г	Значение относительной погрешности измерений удельного объема пор, %	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				

