

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

03

2019 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ  
ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЕ RIGAKU MICRO-Z ULS

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ**

**МП 17-223-2014**

**(с изменением № 1)**

ЕКАТЕРИНБУРГ  
2019

**Предисловие**

1 РАЗРАБОТАНА  
ФГУП “Уральский научно-исследовательский институт метрологии”  
(ФГУП “УНИИМ”)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ  
Терентьев Г.И. Кузнецова М.Ф. (ФГУП «УНИИМ»)

3 УТВЕРЖДЕНА  
ФГУП “УНИИМ” 2019 г.

Изменение № 1 утверждено ФГУП «УНИИМ» \_\_\_\_\_ 2019 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА  
ФГУП «УНИИМ» 2014 г.

6 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ 2014 г.

**СОДЕРЖАНИЕ**

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Операции поверки.....	1
4 Средства поверки.....	2
5 Требования безопасности.....	2
6 Условия поверки и подготовка к ней.....	2
7 Проведение поверки.....	3
8 Оформление результатов поверки.....	6
Приложение А (рекомендуемое) Форма протокола поверки.....	7

**Государственная система обеспечения единства измерений  
АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ  
ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЕ RIGAKU MICRO-Z ULS  
Методика поверки**

Дата введения 2019- -

**1 Область применения**

Настоящая методика распространяется на анализаторы серы рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные Rigaku Micro-Z ULS (далее по тексту – анализаторы), предназначенные для измерения массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах.

Методика устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок анализаторов.

Интервал между поверками – один год.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 8.021-2015 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений массы

ГОСТ 8.395-80 ГСИ. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

ГОСТ 12.2.091-2002 Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения

Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 1815 от 02.07.2015 г. «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (с учетом Приказа Минпромторга РФ от 28 декабря 2018 г. № 5329 "О внесении изменений в приказ Минпромторга РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

*(Измененная редакция, Изм.№1).*

**3 Операции поверки**

3.1 При проведении поверки анализатора выполняют операции, указанные в таблице 1.

3.2 При получении отрицательных результатов по одному из пунктов таблицы 1 поверка прекращается, анализатор бракуется.

Т а б л и ц а 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта документа по поверке	проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	7.1	да	да
4 Опробование	7.4	да	да
5 Определение относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений	7.5	да	да

Наименование операции	Номер пункта документа по поверке	проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
6 Определение диапазона измерений массовой доли серы	7.6	да	нет

*(Измененная редакция, Изм.№1).*

3.3 Периодическую поверку анализаторов, имеющих несколько поддиапазонов измерений, но используемых на меньшем числе поддиапазонов измерений, допускается проводить на меньшем числе поддиапазонов измерений на основании письменного заявления владельца средства измерений. Соответствующая запись должна быть сделана в свидетельстве о поверке.

*(Измененная редакция, Изм.№1).*

#### 4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

4.1.1 Стандартные образцы массовой доли серы в дизельном топливе (комплект ULSD) – ГСО 9321-2009 (массовая доля серы 5 млн<sup>-1</sup> (ppm) (ULSD-5); 10 млн<sup>-1</sup> (ppm) (ULSD-10); 60 млн<sup>-1</sup> (ppm) (ULSD-60); 80 млн<sup>-1</sup> (ppm) (ULSD-80), относительная погрешность 5 %).

4.1.2 Стандартные образцы массовой доли серы в минеральном масле (комплект SMO10) – ГСО 8610-2004 (массовая доля серы 0,05 % (500 млн<sup>-1</sup> (ppm)) (SMO10-0,05), относительная погрешность 3 %).

4.1.3 Государственный эталон единицы массы 2 разряда в диапазоне значений от 0,5 до 220 г по ГОСТ 8.021.

4.1.4 Секундомер механический СОСпр-26-2 2 класса точности, диапазоны измерений от 0 до 60 с, цена деления шкалы 0,2 с и от 0 до 60 мин, цена деления шкалы 1 минута.

4.1.5 Топливо дизельное по ГОСТ Р 52368-2005.

4.1.6 Термогигрометр Ива-6А-КП-Д, относительная влажность (0 ... 98) %,  $\Delta = \pm 2$  %, температура (0 ... 60) °С,  $\Delta = \pm 0,3$  °С, атмосферное давление (70,00 ... 110,00) кПа,  $\Delta = \pm 0,25$  кПа.

4.2 Допускается применение других средств поверки с аналогичными метрологическими характеристиками.

*(Измененная редакция, Изм.№1).*

#### 5 Требования безопасности

При проведении поверки анализатора следует соблюдать требования электробезопасности по ГОСТ Р 51350.

#### 6 Условия поверки и подготовка к ней

6.1 При проведении поверки анализатора соблюдают следующие условия измерений:

- температура окружающего воздуха, °С 20±5;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80;
- напряжение питающей сети, В 220±22.

6.2 Перед проведением поверки следует проверить наличие «Руководства по эксплуатации» анализатора.

6.3. Проводят подготовку анализатора к измерениям в соответствии с «Руководством по эксплуатации».

## 7 Проведение поверки

### 7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности поверяемого анализатора требованиям, установленным в эксплуатационной документации (ЭД);
- отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность и метрологические характеристики поверяемого анализатора.
- наличие заземления;
- наличие на передней и задней панелях обозначения, заводского номера и товарного знака фирмы-изготовителя, обозначений переключателей, соединительных разъемов.

**7.2 (Исключен, Изм.№1).**

**7.3 (Исключен, Изм.№1).**

### 7.4 Опробование

7.4.1 Подключают анализатор к электрической сети и нажимают кнопку «START» на передней панели анализатора. Должна загореться зеленая лампа. После этого должно появиться меню «Status».

7.4.2 Проводят идентификацию встроенного программного обеспечения (ПО)

ПО идентифицируется при включении анализаторов путем вывода на экран идентификационного наименования.

Идентификационное наименование ПО должно соответствовать приведенному в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Идентификационные данные ПО

Идентификационное наименование ПО	Номер версии (идентификационный номер) ПО	Цифровой идентификатор ПО	Другие идентификационные данные	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО
Micro-Z	-	-	-	-

7.5 Определение относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений

7.5.1 Для определения относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений используют стандартные образцы по 4.1.1, 4.1.2 и раствор с массовой долей серы  $1,0 \text{ млн}^{-1}$  (ppm), приготовленный из ГСО 9321-2009.

Для получения раствора с массовой долей серы  $1,0 \text{ млн}^{-1}$  (ppm) в предварительно взвешенной колбе взвешивают  $10,00 \text{ г}$  ГСО 9321-2009 (массовая доля серы  $5,0 \text{ млн}^{-1}$  (ppm) (ULSD-5)), доводят массу содержимого колбы до  $50,00 \text{ г}$  дизельным топливом. Содержимое колбы тщательно перемешивают.

При периодической поверке используют СО состава, перечисленные в разделе «Средства поверки» и соответствующие области применения анализатора со значениями массовой доли серы, перекрывающими диапазон измерений анализатора в данной области применения анализатора.

7.5.2 Определение относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений при отсутствии нормативного документа, регламентирующего методику измерений

В соответствии с «Руководством по эксплуатации» оператор в одинаковых для лаборатории условиях выполняет на поверяемом анализаторе не менее  $n=10$  измерений массовой доли серы в  $j$ -том СО. Время измерений 600 с.

По результатам  $n$  измерений массовой доли серы в  $j$ -том СО рассчитывают СКО случайной составляющей абсолютной погрешности по формуле

$$S_{\bar{X}_{j\text{абс.}}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}, \quad (1)$$

где  $X_{ij}$  -  $i$ -ое измеренное значение массовой доли серы в  $j$ -ом СО, млн<sup>-1</sup> (ppm);

$\bar{X}_j$  - среднее арифметическое значение массовой доли серы в  $j$ -ом СО, млн<sup>-1</sup> (ppm).

$$\bar{X}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{ij}. \quad (2)$$

Рассчитывают СКО случайной составляющей относительной погрешности по формуле

$$S_{\bar{X}_j} = \frac{S_{\bar{X}_{j\text{абс.}}}}{\bar{X}_j} \cdot 100. \quad (3)$$

Рассчитывают предел повторяемости результатов измерений по формуле

$$r_j = 2,8 \cdot S_{\bar{X}_{j\text{абс.}}}. \quad (4)$$

Значение, рассчитанное по формуле (4), не должно превышать:

- в диапазоне от 1,0 до 60,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.:  $(0,256 + 0,0488 \cdot \bar{X}_j)$  млн<sup>-1</sup> (ppm);

- в диапазоне св. 60,0 до 500,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.: 4 млн<sup>-1</sup> (ppm).

Для определения относительной погрешности проводят оценку систематической составляющей относительной погрешности измерений.

7.5.3 Оценка систематической составляющей относительной погрешности выполняют, используя данные, полученные по 7.5.2.

При измерении массовой доли серы в растворах со значениями массовой доли серы 5,0; 10,0; 60,0; 80,0; 500,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) за оценку систематической составляющей относительной погрешности принимают значение, рассчитываемое по формуле

$$\Theta_{\Sigma j} = \sqrt{\delta_{CO}^2 + \left( \frac{|\bar{X}_j - X_{ammj}|}{X_{ammj}} \cdot 100 \right)^2}, \quad (5)$$

где  $X_{аттj}$  – значение массовой доли серы, приведенное в паспорте СО, млн<sup>-1</sup> (ppm);

$\delta_{CO}$  – относительная погрешность аттестованного значения СО, %.

При измерении массовой доли серы в растворе со значением массовой доли серы 1,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) за оценку систематической составляющей относительной погрешности с учетом погрешности разбавления стандартного образца принимают значение, рассчитываемое по формуле

$$\Theta_{\Sigma j} = 1,1 \sqrt{\delta_{CO}^2 + \left( \frac{|\bar{X}_j - X_{ammj}|}{X_{ammj}} \cdot 100 \right)^2 + \left( \frac{\Delta_g}{m_{CO}} \cdot 100 \right)^2 + \left( \frac{\Delta_g}{m} \cdot 100 \right)^2}, \quad (6)$$

где  $\Delta_g = \pm 0,03$  г – пределы допускаемой абсолютной погрешности весов;

$m_{CO} = 10,00$  г – масса навески ГСО 9321-2009 (ULSD-5);

$m = 50,00$  г – масса приготовленного раствора с массовой долей серы 1,0 млн<sup>-1</sup> (ppm).

7.5.4 Определение относительной погрешности проводят расчетным путем в следующей последовательности.

Относительную погрешность рассчитывают по формуле

$$\delta_j = \pm K_j \cdot S_{\Sigma j}, \quad (7)$$

где  $K_j$  – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности.

Суммарное среднее квадратическое отклонение  $S_{\Sigma j}$  оценки измеряемой величины вычисляют по формуле

$$S_{\Sigma j} = \sqrt{\frac{\Theta_{\Sigma j}^2}{3} + S_{\bar{X}_j}^2}. \quad (8)$$

Коэффициент  $K_j$  для подстановки в формулу (7) определяют по формуле

$$K_j = \frac{t \cdot S_{\bar{X}_j} + \Theta_{\Sigma j}}{S_{\bar{X}_j} + \sqrt{\frac{\Theta_{\Sigma j}^2}{3}}}, \quad (9)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента, который при доверительной вероятности  $P = 0,95$  в зависимости от числа измерений  $n$  находят по таблице, приведенной в ГОСТ Р 8.736.

7.5.5 Относительная погрешность должна находиться в интервале:

- $\pm 40$  % для диапазона измерений от 1,0 до 5,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;
- $\pm 20$  % для диапазона измерений св. 5,0 до 60,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;
- $\pm 10$  % для диапазона измерений св. 60,0 до 500 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.



## 7.6 Проверка диапазона измерений массовой доли серы

Диапазон измерений массовой доли серы установлен в «Руководстве по эксплуатации» на анализатор и составляет от 1,0 до 500,0 млн<sup>-1</sup> (ppm).

Диапазон измерений массовой доли серы подтверждают путем установления факта измерения массовой доли серы в начале и конце заявленного диапазона в ходе проведения поверки по 7.5.

Анализатор считают выдержавшим поверку по 7.6, если установлен факт измерения массовой доли серы в заявленном диапазоне измерений, относительная погрешность находится в интервале:

- ±40 % для диапазона измерений от 1,0 до 5,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;
- ±20 % для диапазона измерений св. 5,0 до 60,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;
- ±10 % для диапазона измерений св. 60,0 до 500 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.

## 8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки заносят в протокол поверки, форма которого приведена в рекомендуемом приложении А. Протокол поверки хранят до следующей поверки.

8.2 Положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке в соответствии с Приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 1815 от 02.07.2015 г. «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (с учетом Приказа Минпромторга РФ от 28 декабря 2018 г. № 5329 "О внесении изменений в приказ Минпромторга РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

8.3 В случае отрицательных результатов поверки анализатор признают непригодным к применению и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации № 1815 от 02.07.2015 г. «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (с учетом Приказа Минпромторга РФ от 28 декабря 2018 г. № 5329 "О внесении изменений в приказ Минпромторга РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

*(Измененная редакция, Изм.№1).*

Зав. лабораторией ФГУП «УНИИМ»



Г.И. Терентьев

Зам. зав. лабораторией ФГУП «УНИИМ»



М.Ф. Кузнецова

ПРИЛОЖЕНИЕ А  
(РЕКОМЕНДУЕМОЕ)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № \_\_\_\_\_  
от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Наименование и тип анализатора \_\_\_\_\_

Принадлежит \_\_\_\_\_

Зав. № \_\_\_\_\_

Дата выпуска \_\_\_\_\_

Изготовитель \_\_\_\_\_

Средства поверки \_\_\_\_\_

Условия поверки \_\_\_\_\_

Методика поверки «ГСИ. Анализаторы серы рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные Rigaku Micro-Z ULS. Методика поверки. МП 17-223-2014 с изменением № 1»

Методика измерений \_\_\_\_\_

**Результаты поверки**

1. Внешний осмотр \_\_\_\_\_

3. Опробование \_\_\_\_\_

4. Проверка диапазона измерений массовой доли серы

Диапазон измерений массовой доли серы составляет \_\_\_\_\_

5. Определение относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений

5.1 Определение относительной погрешности и предела повторяемости результатов измерений при отсутствии нормативного документа, регламентирующего методику измерений

Таблица А.1

Массовая доля серы в СО, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Результаты измерений массовой доли серы, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли серы, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Предел повторяемости, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Относительная погрешность, %

Значение относительной погрешности находится (не находится) в интервале:

- ±40 % для диапазона измерений от 1,0 до 5,0 млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;

-  $\pm 20\%$  для диапазона измерений св.  $5,0$  до  $60,0$  млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.;

-  $\pm 10\%$  для диапазона измерений св.  $60,0$  до  $500$  млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.

Предел повторяемости не превышает (превышает):

- в диапазоне от  $1,0$  до  $60,0$  млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.:  $(0,256 + 0,0488 \cdot \bar{X}_j)$  млн<sup>-1</sup> (ppm);

- в диапазоне св.  $60,0$  до  $500,0$  млн<sup>-1</sup> (ppm) вкл.:  $4$  млн<sup>-1</sup> (ppm).

Заключение:

Анализатор серы рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный Rigaku Micro-Z ULS годен (не годен) к применению.

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности) № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_.

Срок действия свидетельства до \_\_\_\_\_.

Поверитель

\_\_\_\_\_  
(Ф. И. О.)

Организация, проводившая поверку \_\_\_\_\_.