

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ

И.о. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин
01 июня 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

АНАЛИЗАТОРЫ
РЕНТГЕНОВСКИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЕ
СПЕКТРОСКАН CLSW
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-2367-2020

И.о. руководителя отдела Госэталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

A handwritten signature in blue ink, belonging to A.V. Kolobova, is written over the text of the department head.

А.В. Колобова

Ст. научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

A handwritten signature in blue ink, belonging to M.A. Meshalkin, is written over the text of the senior research associate.

М.А. Мешалкин

Санкт-Петербург
2020 г

Оглавление	2
Введение	3
1 Операции поверки	3
2 Средства поверки	3
3 Условия поверки.....	4
4 Подготовка к поверке	4
5 Требования безопасности	4
6 Требования к квалификации поверителей	5
7 Проведение поверки.....	5
7.1 Внешний осмотр	5
7.2 Опробование.....	5
7.3 Проверка соответствия ПО	5
7.4 Определение метрологических характеристик.....	7
8 Оформление результатов поверки.....	8
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	10

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика распространяется на анализаторы рентгеновские флуоресцентные волнодисперсионные СПЕКТРОСКАН CLSW, изготовленные ООО «НПО «СПЕКТРОН», (Россия, Санкт-Петербург) (далее – анализаторы).

Анализаторы подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке в процессе эксплуатации.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

№	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операций при	
			первичной поверке	периодической поверке
1.	Внешний осмотр	7.1	+	+
2.	Опробование	7.2	+	+
3.	Проверка соответствия ПО	7.3	+	+
4.	Определение метрологических характеристик	7.4	+	+

1.2 На основании письменного заявления владельца анализатора допускается проводить поверку:

- на меньшем числе поддиапазонов измерений (из числа поддиапазонов, указанных в описании типа),

- только для одного из элементов (хлора или серы),

с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

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

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки используют следующие стандартные образцы:

2.1.1 ГСО 10741-2016 СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) (СО ХН-ПА) с аттестованным значением массовой доли хлора в диапазоне от 0,3 до 200 мг⁻¹ и границами допускаемых значений относительной погрешности (при P=0,95) ± 1,0 %;

2.1.2 ГСО 7212-95 СО состава тетрахлорэтилена (ОИ-ЭК) с аттестованным значением массовой доли основного вещества в диапазоне от 99,0 до 100,0 % и границами допускаемых значений абсолютной погрешности (при P=0,95) ± 0,5 %;

2.1.3 СО массовой доли серы в минеральном масле согласно таблице 2.

Таблица 2 - СО массовой доли серы в минеральном масле

Номер СО	Индекс СО	Обозначение единицы величины	Интервал допустимых значений массовой доли серы	Граница допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95, %
ГСО 11439-2019	СМ-01-СХ	млн ⁻¹	от 0,9 до 1,9 вкл.	± 6 %
ГСО 11441-2019	СМ-03-СХ		св. 10 до 1000 вкл.	± 2 %
ГСО 11443-2019	СМ-05-СХ	%	св. 1,0 до 6,0 вкл.	± 2 %

2.2 Изооктан химически чистый без хлора и серы (БХС) по ТУ 2631-082-44493179-02 с изм. 1.

2.3 Весы аналитические по ГОСТ OIML R 76-1 2011 специального (I) класса точности с максимальной нагрузкой не менее 210 г.

2.4 Для контроля внешних влияющих факторов применяют средства измерений температуры и относительной влажности окружающей среды с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 3, зарегистрированные в Федеральном фонде по обеспечению единства измерений (например, ФИФ №№ 24248-09, 17740-12, 76201-19, 77739-20)

2.5 СО должны иметь действующие паспорта, а средства измерений поверены.

2.6 Допускается применение аналогичных стандартных образцов и средств измерений обеспечивающих определение метрологических характеристик анализатора с требуемой точностью. Вместо СО состава тетрахлорэтилена допускается применять другие СО состава хлорорганических соединений: дихлорэтана, хлорбензола, тетрахлорметана (четырёххлористого углерода).

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

Таблица 3 – Условия поверки

Температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
Относительная влажность, °С, не более	80

4 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

4.2 Анализатор и средства поверки должны быть подготовлены к работе в соответствии с их эксплуатационной документацией.

4.3 Анализатор перед началом измерений анализатор необходимо выдержать во включенном состоянии в течение одного часа.

4.4 Контрольные растворы массовой доли хлора в изооктане (на основе ГСО состава массовой доли хлорорганических соединений) готовят в соответствии с Приложением А.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в эксплуатационных документах на анализатор.

5.2 Должны соблюдаться «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей», утвержденные Минэнерго 13.01.2003 г.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

6.1 К проведению измерений по поверке допускаются лица, изучившие эксплуатационную документацию на анализатор СПЕКТРОСКАН CLSW, и настоящую методику поверки;

6.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего анализатор, или сервис-инженера (под контролем поверителя).

7 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

7.1 Внешний осмотр

7.1.1 Внешний осмотр анализатора предусматривает проверку отсутствия механических повреждений и дефектов, целостность показывающих приборов, крепления органов управления и чёткости маркировки.

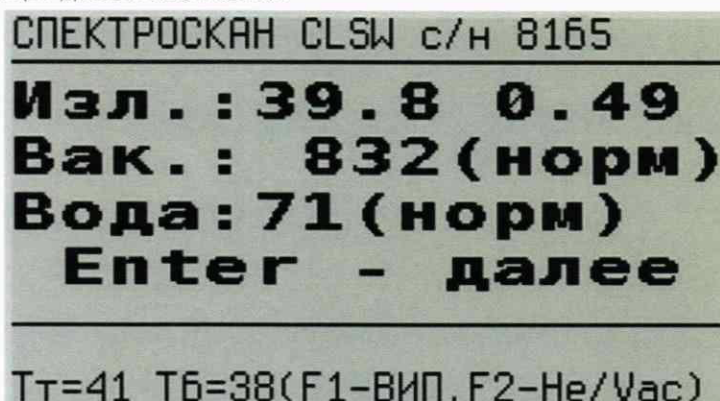
7.1.2 Результат осмотра считают положительным, если отклонений не обнаружено.

7.2 Опробование

При опробовании должны быть выполнены следующие операции:

- включить питание прибора от сети переменного тока;
- подать высокое напряжение на рентгеновскую трубку, повернув ключ на задней панели;
- выдержать во включенном состоянии в течение одного часа.

Анализатор считается прошедшим опробование, если после выполнения указанных процедур на экране появляется диалоговое окно, отображающее состояние прибора, показанное на рис.1, и по нажатию кнопки «Enter», программное обеспечение позволяет перейти в следующее диалоговое окно.



СПЕКТРОСКАН CLSW с/н 8165

Изл. : 39.8 0.49
Вак. : 832 (норм)
Вода : 71 (норм)
Enter - далее

ТТ=41 ТБ=38(F1-ВИП, F2-He/Vac)

Рисунок 1 - Диалоговое окно, отображающее состояние прибора

7.3 Проверка соответствия ПО

7.3.1 Проверка соответствия встроенного ПО

Информация о серийном номере прибора и версии управляющей программы появляется после загрузки встроенного программного обеспечения, при включении анализатора.

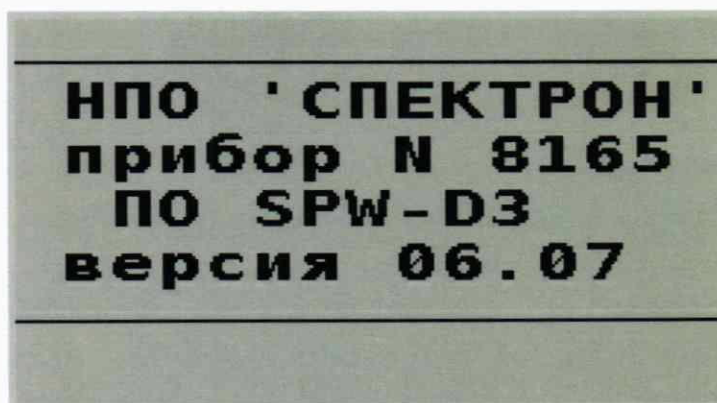


Рисунок 2–Вид экрана с версией встроенного ПО

Диалоговое окно с версией встроенного ПО можно также посмотреть, если нажать кнопку «Esc», в диалоговом окне, отображающем состояние прибора (Рисунок 1).

Встроенное ПО анализатора считается соответствующим требованиям настоящей методики поверки, если номер версии ПО не ниже, чем 06.07.

7.3.2 Проверка соответствия автономного ПО.

7.3.2.1 Проверка соответствия автономного ПО проводится, если ПО входит в состав комплекта поставки и используется для выполнения измерений.

7.3.2.2 Для проведения проверки необходимо запустить на компьютере программную оболочку «Спектр-Квант» и выбрать из пункта меню «Справка» команду «О программе».

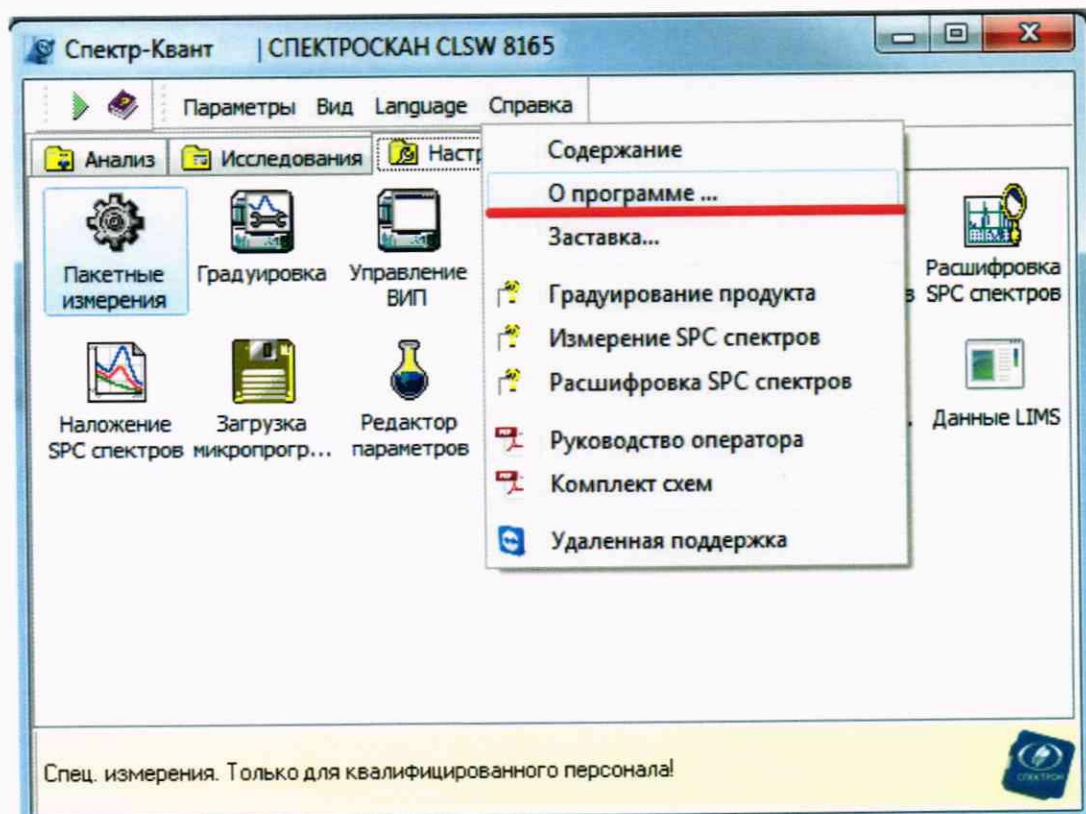


Рисунок 3 – Программная оболочка «Спектр-Квант»

При выборе этой команды на экране появится окно, показанное на Рис.4

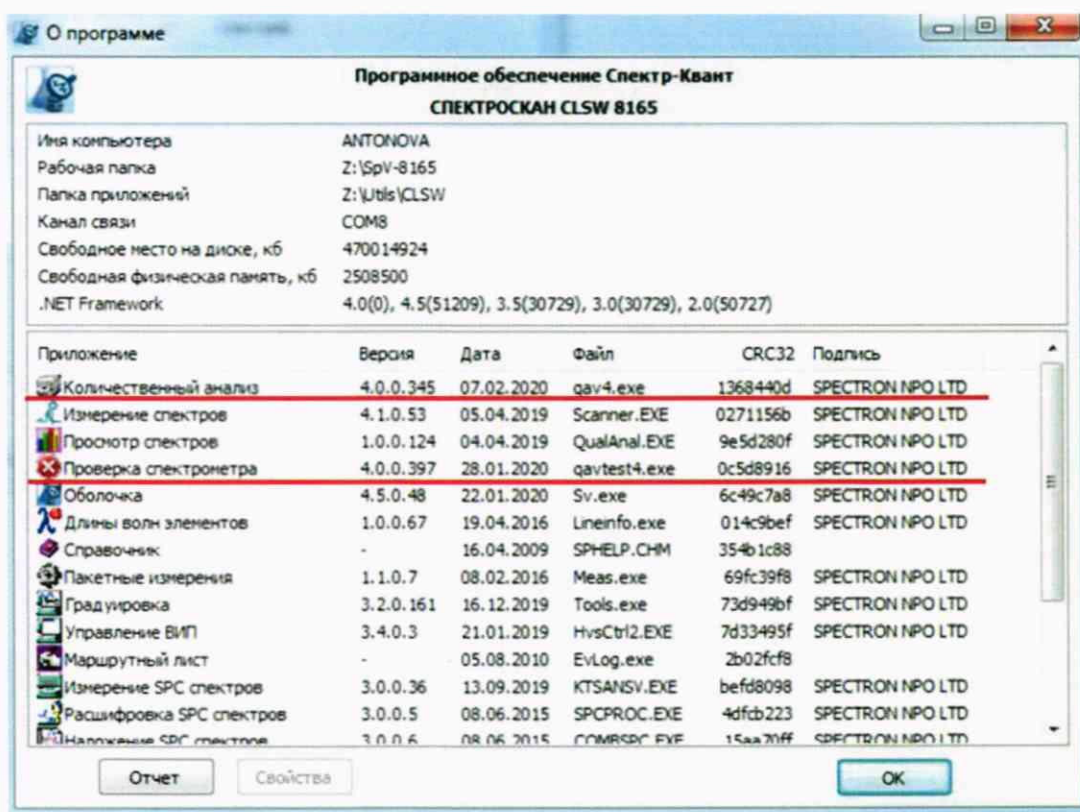


Рисунок 3 – Окно «О программе»

7.3.2.3 Автономное ПО анализатора считается соответствующим требованиям настоящей методики поверки, если для модулей «Количественный анализ» и «Проверка спектрометра» номер версии не ниже, чем указанный в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные автономного ПО

Наименование ПО	Модуль: «Количественный анализ» (файл qav4.exe)	Модуль: «Проверка спектрометра» (файл qavtest4.exe)
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже 4.0.0.300	Не ниже 4.0.0.300
Цифровой идентификатор ПО	-	-

7.4 Определение метрологических характеристик

7.4.1 Проверка диапазона измерений и определение абсолютной погрешности измерения хлора и серы проводят с применением стандартных образцов (далее – СО) согласно п. 2.1 и контрольных растворов (далее – КР), приготовленных согласно Приложению А. Для поверки используют не менее двух СО или КР в каждом поддиапазоне измерений анализатора. Массовая доля определяемого элемента должна лежать вблизи начала и конца поверяемого диапазона измерений.

Допускается проводить поверку анализатора только в одном поддиапазоне измерений (из числа поддиапазонов, указанных в описании типа) и только для одного из элементов (хлор или сера) согласно п. 1.2.

7.4.2 Следуя указаниям раздела «Проведение анализа» руководства по эксплуатации анализатора проводят измерения СО или КР массовой доли соответствующего элемента.

7.4.3 Абсолютную погрешность при измерении элемента (хлора или серы) рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = X_i - X_{атт\ i} \quad (1)$$

Где:

X_i –результат измерений массовой доли элемента (хлора или серы) в i -ом СО или КР, мг/кг (млн⁻¹) или %;

$X_{атт\ i}$ – аттестованное значение массовой доли элемента (хлора или серы) в i -ом СО или КР, мг/кг (млн⁻¹) или %.

7.4.4 Результаты определения метрологических характеристик считают положительными, если значения Δ_i не превышают пределов допускаемой абсолютной погрешности, рассчитанных по формулам, приведенным в таблице 5 для соответствующих поддиапазонов.

Таблица 5 – Метрологические характеристики анализаторов

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой доли хлора, мг/кг (млн ⁻¹)	от 0,5 до 10000
Пределы допускаемой абсолютной погрешности при измерении массовой доли хлора, мг/кг (млн ⁻¹): - в поддиапазоне от 0,5 до 100 мг/кг (млн ⁻¹), включ. - в поддиапазоне свыше 100 до 10 000 мг/кг (млн ⁻¹)	$\pm(0,045 \cdot X + 0,3)$ $\pm 0,048 \cdot X$ Где X – массовая доля хлора в мг/кг (млн ⁻¹)
Диапазон измерений массовой доли серы, мг/кг(млн ⁻¹)	От 1,0 до 50 000
Пределы допускаемой абсолютной погрешности при измерении массовой доли серы, мг/кг (млн ⁻¹): - в поддиапазоне от 1,0 до 100 мг/кг (млн ⁻¹), включ. - в поддиапазоне свыше 100 до 50 000 мг/кг (млн ⁻¹)	$\pm(0,055 \cdot X + 0,5)$ $\pm(0,04 \cdot X + 2)$ Где X – массовая доля серы в мг/кг (млн ⁻¹)
Примечание: Если массовая доля хлора и серы при анализе выражается в %, то при расчете предела допускаемой абсолютной погрешности X задается в %, а свободный член в формуле расчета следует разделить на 10000.	

8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

8.1 Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

8.2 Анализатор, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным и на него оформляется свидетельство о поверке по установленной форме.

На оборотной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты опробования и внешнего осмотра;
- результат проверки соответствия ПО;
- результаты определения метрологических характеристик.

8.3 Анализатор, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускается и на него выдается извещение о непригодности.

8.4 Знак поверки наносится на лицевую панель анализатора и (или) на свидетельство о поверке.

**Приготовление контрольных растворов
массовой доли хлора в изооктане**

A1 Для приготовления контрольных растворов используют СО состава тетрахлорэтилена или СО состава других хлорорганических соединений: дихлорэтана, хлорбензола, тетрахлорметана (четырёххлористого углерода) и растворитель - изооктан химически чистый (БХС). Применяют следующее оборудование, посуду и материалы:

- весы аналитические по ГОСТ OIML R 76-1 2011 специального (I) класса точности с максимальной нагрузкой не менее 210 г;
- пипетки Пастера;
- флаконы из стекла или полимерного материала с плотно закрывающейся крышкой объемом не менее 120 см³ – 3 шт.

A2 Приготовление контрольного раствора КР-3 с содержанием хлора 10000 мг/кг (млн⁻¹).

A2.1 На весы помещают флакон, в котором будут приготавливать раствор. Весы тарируют. Вскрывают ампулу с материалом СО. Во флакон помещают навеску материала СО, согласно таблице А1. Массу навески записывают с точностью до 0,0001 г. Добавляют изооктан до общей массы раствора согласно таблице А1. Точную массу раствора во флаконе записывают с точностью до 0,001 г. Плотно закрывают крышку флакона и тщательно перемешивают приготовленный раствор.

Таблица А1 – Приготовление раствора КР-3

Наименование хлорорганического соединения, формула химического соединения	Молекулярная масса основного вещества СО $M_{\text{осн.в-ва}}$, а.е.м	Число атомов хлора в молекуле основного вещества СО n	Масса навески СО $m_{\text{СО}}$, Г	Масса приготовленного раствора, $m_{\text{р-ра КР-3}}$, Г
Тетрахлорэтилен, C_2Cl_4	165,834	4	0,82	70
1,2-дихлорэтан, $C_2H_4Cl_2$	98,960	2	0,84	60
Хлорбензол, C_6H_5Cl	112,559	1	1,91	60
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод), CCl_4	153,823	4	0,76	70

A2.2 Точное значение массовой доли хлора в приготовленном контрольном растворе рассчитывают по формуле 1.

$$C_{\text{КР-3}} = \frac{\omega_{\text{осн.в-ва}} \cdot n \cdot 35,453 \cdot 10\,000 \cdot m_{\text{СО}}}{M_{\text{осн.в-ва}} \cdot m_{\text{р-ра КР-3}}} \quad (1)$$

Где:

$\omega_{\text{осн.в-ва}}$ – массовая доля основного вещества согласно паспорту СО, %;

35,453 – атомная масса хлора, а.е.м.;

$M_{\text{осн.в-ва}}$ – молекулярная масса основного вещества CO, а.е.м.;

n – число атомов хлора в молекуле основного вещества CO;

10000 – коэффициент пересчета массовой доли хлора, выраженной в % в массовую долю, выраженную в мг/кг (млн^{-1}).

$m_{\text{р-ра КР-3}}$ – масса приготовленного раствора КР-3, г.

A3 Приготовление контрольных растворов КР-1 и КР-2.

A3.1 На весы помещают флакон, в котором будут приготавливать контрольный раствор. Весы тарируют, во флакон помещают навеску раствора КР-3 в соответствии с таблицей A2. Массу навески записывают с точностью до 0,0001 г. Добавляют изооктан до общей массы раствора 50 г. Точную массу приготовленного контрольного раствора записывают с точностью до 0,001 г. Плотнo закрывают крышку флакона и тщательно перемешивают раствор.

Таблица A2 – Приготовление растворов КР-1 и КР-2

Контрольный раствор	Навеска КР-3, $m_{\text{нав.КР-3}}$, г	Масса приготовленного раствора, $m_{\text{р-ра КР-}i}$, г	Массовая доля хлора в растворе, $C_{\text{КР-}i}$, мг/кг (млн^{-1})
КР-1	0,50	50	100
КР-2	5,00	50	1000

Точное значение массовой доли хлора в i -ом контрольном растворе – $C_{\text{КР-}i}$ рассчитывают по формуле 2.

$$C_{\text{КР-}i} = \frac{C_{\text{КР-3}} \cdot m_{\text{нав.КР-3}}}{m_{\text{р-ра КР-}i}} \quad (2)$$

Где:

$C_{\text{КР-3}}$ - массовая доля хлора в растворе КР-3, рассчитанная по п. A2.2;

$m_{\text{нав.КР-3}}$ – точное значение массы навески раствора КР-3, г;

$m_{\text{р-ра КР-}i}$ – точное значение массы приготовленного i -го контрольного раствора, г.

При использовании средств измерений, ГСО и реактивов, указанных в п. 2 настоящей методики поверки, относительная погрешность контрольных растворов КР-1, КР-2 и КР-3 не превышает 2,4 %. Контрольные растворы готовят непосредственно перед проведением поверки.