

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

И.о. директора УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Е.П. Собина

» 08 _____ 2021 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Спектрометры атомно-эмиссионные
с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 77-241-2021

Екатеринбург
2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 **РАЗРАБОТАНА** Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»).
- 2 **ИСПОЛНИТЕЛЬ** зав. лаб. 241 Медведевских М.Ю.
- 3 **СОГЛАСОВАНО** и.о. директора УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в августе 2021 г.

<p>Государственная система обеспечения единства измерений</p> <p>Спектрометры атомно-эмиссионные</p> <p>с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant</p> <p>Методика поверки</p>	<p>МП 77-241-2021</p>
--	------------------------------

Дата введения в действие: август 2021 г.

1 Область применения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant (далее – спектрометры) производства Analytik Jena GmbH, Германия, и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввода в эксплуатацию и после ремонта, и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость спектрометра к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов (ГЭТ 217-2018) и (или) к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах в соответствии с Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2753 от 27.12.2018 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

1.3 Интервал между поверками - 1 год.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденные Приказом Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г.

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 148 от 19.02.2021 г. «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

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.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. 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 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

3 Перечень операций поверки

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

Таблица 1 - Этапы проведения поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при поверке	
		первичная	периодическая
Внешний осмотр средства измерений	8	да	да
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9	да	да
Проверка программного обеспечения средства измерений	10	да	да
Определение метрологических характеристик средства измерений	11	да	да

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, проводится настройка спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации. В дальнейшем необходимые операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, спектрометр бракуется.

3.3 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, допускается проведение первичной (периодической) поверки для меньшего числа измеряемых величин (поверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от +15 °С до +35 °С;
- относительная влажность не более 85 %.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

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

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют стандартные образцы (далее – СО), средства измерений и вспомогательные технические средства согласно таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки и требования к ним

Наименование	Метрологические и технические требования
СО состава водного раствора ионов цинка ГСО 7837-2000	Массовая концентрация ионов цинка 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава раствора ионов свинца ГСО 7877-2000	Массовая концентрация ионов свинца 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)

Продолжение таблицы 2

Наименование	Метрологические и технические требования
СО состава раствора ионов никеля ГСО 7873-2000	Массовая концентрация ионов никеля 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава раствора ионов кадмия ГСО 7773-2000	Массовая концентрация ионов кадмия 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава раствора ионов марганца ГСО 7875-2000	Массовая концентрация ионов марганца 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава водного раствора ионов меди ГСО 7836-2000	Массовая концентрация ионов меди 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава раствора ионов натрия ГСО 7439-98	Массовая концентрация ионов натрия 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
СО состава раствора ионов калия ГСО 7771-2000	Массовая концентрация ионов калия 0,95 – 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±1 % (P=0,95)
Вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты	по ГОСТ Р 52501-2005
Колбы исполнения 2-1000-2	2 класс точности по ГОСТ 1770
Пипетки исполнения 1-2-1	2 класс точности по ГОСТ 29169
Стакан стеклянный	по ГОСТ 23932

6.2 Средства измерений, применяемые для поверки, должны быть поверены. Стандартные образцы должны иметь действующие паспорта.

6.3 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих требуемую точность и диапазоны измерений.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №903н от 15.12.2020 г, требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре необходимо установить:

- соответствие внешнего вида спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в руководстве по эксплуатации;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае если при внешнем осмотре спектрометра выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят подготовку спектрометра к измерениям в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.2 Включают спектрометр и ожидают завершения процедуры самотестирования, которая производится автоматически после включения питания спектрометра и запуска программного обеспечения. В случае успешного прохождения самотестирования на экране монитора появляется стартовое окно программы управления спектрометра.

9.3 Проверяют действие органов управления и регулировки, работоспособность спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проверку программного обеспечения (ПО) осуществляют в следующем порядке:

- в главном окне программы в строке команд выбирают значок «?»;
- в открывшемся окне выбирают пункт, соответствующий информации о ПО;
- в открывшемся окне приведены идентификационное наименование и номер версии (идентификационный номер) ПО.

Идентификационное наименование и номер версии ПО должны соответствовать указанным в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные ПО спектрометров

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ASpect PQ
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 1.3.0.0
Цифровой идентификатор	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Проверка относительного среднеквадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала.

Проверку относительного СКО результатов измерений выходного сигнала проводят с использованием растворов на основе разбавления СО. В соответствии с инструкцией по применению СО и приложением А готовят растворы с концентрацией элементов 1000 мкг/дм³.

Для аксиального обзора плазмы метрологические характеристики определяют не менее чем для двух элементов из таблицы 4. Для радиального обзора плазмы метрологические характеристики определяют для одного элемента из таблицы 4.

Таблица 4 - Длины волн и обзор плазмы

№ п/п	Элемент	Длина волны, нм	Обзор плазмы
1	Zn	213,856	аксиальный
2	Pb	220,353	аксиальный
3	Ni	221,648	аксиальный
4	Cd	226,502	аксиальный
5	Mn	257,610	аксиальный
6	Cu	327,396	аксиальный
7	Na	589,592	радиальный
8	K	766,491	радиальный

Выполняют не менее 5 измерений выходного сигнала для растворов на основе разбавления СО, указанных в п. 6.1, для выбранных элементов.

11.2 Проверка предела обнаружения элементов.

Проводят по десять параллельных измерений выходного сигнала для растворов на основе разбавления СО, таких же, как в п. 11.1, и холостой пробы (на данном этапе методики поверки и далее в качестве холостой пробы выбирают воду для лабораторного анализа 2-ой степени очистки) на соответствующих длинах волн (таблица 4).

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 По результатам измерений, полученным для каждого раствора на основе разбавления СО согласно п. 11.1, вычисляют среднее арифметическое выходного сигнала (\bar{I}_j) и относительное СКО (S_j) результатов измерений выходного сигнала по формулам:

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

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

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

n – количество измерений выходного сигнала.

Полученные значения относительного СКО результатов измерений выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

12.2 На основании результатов измерений выходного сигнала для раствора на основе разбавления СО и выходного сигнала для холостой пробы, полученных в соответствии с п. 11.2, рассчитывают чувствительность (K) по формуле

$$K = \frac{I - I_{хол}}{C}, \quad (3)$$

где I – среднее арифметическое значение выходного сигнала для раствора, усл. ед.;

$I_{хол}$ – среднее арифметическое значение выходного сигнала для холостой пробы, усл. ед.;

C – массовая концентрация определяемого элемента в растворе, мкг/дм³.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала для холостой пробы (\bar{I}_w)

$$\bar{I}_w = \frac{\sum_{i=1}^n I_{iw}}{n}, \quad (4)$$

среднеквадратическое отклонение результата единичного измерения выходного сигнала холостой пробы (σ_w)

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{iw} - \bar{I}_w)^2}{(n-1)}}, \quad (5)$$

где I_{iw} – результаты i -того измерения выходного сигнала холостой пробы;

\bar{I}_w – среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала для холостой пробы

n – количество измерений, равное 10,

и предел обнаружения элемента (C_{np})

$$C_{np} = \frac{3 \cdot \sigma_w}{K}, \quad (6)$$

где K – чувствительность, рассчитанная по формуле (3).

Полученные значения пределов обнаружения элементов должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

Таблица 5 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение для модификации	
	PlasmaQuant 9100	PlasmaQuant 9100 Elite
Спектральный диапазон, нм	от 160 до 900	
Спектральное разрешение, нм, не более	0,005	0,0035
Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала, %, не более	2,0	
Пределы обнаружения (в режиме аксиального обзора), мкг/дм ³ , не более:		
- для Zn ($\lambda=213,856$ нм)	1,0	
- для Pb ($\lambda=220,353$ нм)	2,0	
- для Ni ($\lambda=221,648$ нм)	1,0	
- для Cd ($\lambda=226,502$ нм)	1,0	
- для Mn ($\lambda=257,610$ нм)	1,0	
- для Cu ($\lambda=327,396$ нм)	2,0	
Пределы обнаружения (в режиме радиального обзора), мкг/дм ³ , не более:		
- для Na ($\lambda=589,592$ нм)	15	
- для K ($\lambda=766,491$ нм)	50	
Примечания к таблице:		
1. Спектральное разрешение указано для As ($\lambda=193,696$ нм).		
2. Пределы обнаружения установлены по критерию 3σ .		

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом произвольной формы.

13.2 Положительные результаты поверки оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки».

13.3 В случае отрицательных результатов поверки поверяемый спектрометр признают непригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и оформляют результаты в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или действующим на момент проведения поверки порядком.

13.4 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

Зав. лабораторией 241 УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



М.Ю. Медведевских

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления растворов на основе разбавления СО

А.1 Для приготовления растворов на основе разбавления СО (далее – растворы) с известными значениями массовой концентрации элементов используют:

- стандартные образцы, приведенные в п. 6.1 настоящей методики поверки: ГСО 7837-2000, ГСО 7877-2000, ГСО 7873-2000, ГСО 7773-2000, ГСО 7875-2000, ГСО 7836-2000, ГСО 7439-98, ГСО 7771-2000;

- вода для лабораторного анализа 2-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501.

А.2 Условия приготовления растворов

- температура окружающего воздуха, °С от 18 до 25;

- относительная влажность воздуха, %, не более 85

А.3 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления СО с известными значениями массовой концентрацией элемента.

Растворы готовят путем последовательного разбавления раствора СО.

А.3.1 В чистую, сухую мерную колбу помещают аликвотную часть исходного СО объемом, вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_i \cdot V_z}{A_1}, \quad (\text{А.1})$$

где A_i – значение концентрации, которое необходимо приготовить, мкг/дм³;

V_z – заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки соответствующего спектрометра, дм³;

A_1 – аттестованное значение массовой концентрации элемента в исходном СО (приведено в паспорте), мкг/дм³.

А.3.2 Затем колбу заполняют до метки водой для лабораторного анализа 2-ой степени очистки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

А.3.3 Растворы на основе разбавления СО используют только в день приготовления.