

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

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ»

С.В. Медведевских

" 16 " мае 2017 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

**Спектрометры оптико-эмиссионные
с индуктивно связанной плазмой ICP-5000**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 49-251-2017

г. Екатеринбург

2017 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ зав. лаб. 251 ФГУП «УНИИМ», к.х.н. Собина Е.П.

3 УТВЕРЖДЕНА директором ФГУП «УНИИМ» в мае 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	4
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ.....	5
5	ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЯ.....	5
6	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	5
7	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ	5
8	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ.....	5
9	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ.....	6
9.1	ВНЕШНИЙ ОСМОТР.....	6
9.2	ОПРОБОВАНИЕ.....	6
9.3	ПРОВЕРКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	6
10	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	8
	ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	9
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	10

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры оптико-эмиссионные с индуктивно связанной плазмой ICP-5000 (далее – спектрометры) производства фирмы «Focused Photonics (Hangzhou) Inc.», Китай, 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 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 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 6709-72 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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	9.1	да	да
2 Опробование	9.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик	9.3	да	да
3.1 Проверка спектрального разрешения	9.3.1	да	да
3.2 Проверка предела обнаружения элементов (по критерию 3σ)	9.3.2	да	да
3.3 Проверка значения относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элементов	9.3.3	да	да

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, проводится настройка и градуировка спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ). В дальнейшем все операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, спектрометр бракуется.

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:
- стандартные образцы утвержденных типов, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 - Стандартные образцы состава, используемые при поверке

№ ГСО	Элемент	Аттестованное значение массовой концентрации элемента, мг/см ³	Границы относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95, %
ГСО 7252-96	свинец	от 0,95 до 1,05	± 1,0
ГСО 7837-2000	цинк	от 0,95 до 1,05	± 1,0
ГСО 7472-98	кадмий	от 0,95 до 1,05	± 1,0

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

5 Требования к квалификации поверителя

К проведению работ по поверке спектрометров оптико-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой ICP-5000 допускаются лица, прошедшие специальное обучение и аттестованные в порядке, установленном Росстандартом, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и РЭ на спектрометры.

6 Требования безопасности

При проведении поверки требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в РЭ. Должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда России от 24.07.2013 N 328н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0-75.

7 Условия проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия, если иные не оговорены особо:

- | | |
|---|------------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 22 ± 5 |
| - относительная влажность воздуха, (при t = 20 °С), % | от 20 до 80 |
| - атмосферное давление, кПа | от 84,0 до 106,7 |

7.2 Спектрометр устанавливается вдали от источников магнитных и электрических полей.

8 Подготовка к поверке

8.1 При подготовке к проведению поверки выполнить следующие операции:

- спектрометр подготовить к работе в соответствии с РЭ.

Рекомендуется использовать следующие настройки спектрометра:

- мощность ВЧ-генератора – 1150 Вт;
- расход газа (аргона): распылительного – 0,65 л/мин; вспомогательного – 1 л/мин; охлаждающего – 12 л/мин;
- скорость вращения перистальтического насоса – 50 об/мин;
- время интегрирования сигнала – 10 с.

8.2 Перед проведением поверки провести поджиг плазмы и дать поработать спектрометру не менее 30 мин, распыляя в качестве фонового раствора 2%-ый раствор азотной кислоты (процедуру приготовления раствора см. в Приложении А).

8.3 Приготовить трехэлементные растворы ионов цинка, кадмия и свинца с концентрациями 0,1, 1,0, 5,0 и 10,0 мг/дм³ в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки.

9 Проведение поверки

9.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений спектрометра, влияющих на метрологические характеристики;

- соответствие комплектности указанной в РЭ (кроме расходных материалов);

- четкость обозначений и маркировки.

9.2 Опробование.

9.2.1 Включить спектрометр и проверить работоспособность органов управления и регулировки спектрометра при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

9.2.2 Провести проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) спектрометра. Идентификационное наименование ПО, номер версии ПО идентифицируется при включении спектрометра, запуска ПО и дальнейшего вывода из ПО на экран монитора номера версии ПО и его идентификационного наименования. Номер версии ПО и его идентификационное наименование должны соответствовать данным, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение для спектрометра
Идентификационное наименование ПО	Element V
Номер версии ПО (идентификационный номер ПО), не ниже	P004.V03A.009
Цифровой идентификатор ПО	-

9.3 Проверка метрологических характеристик.

Метрологические характеристики спектрометров приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение характеристики для спектрометра		
	ICP-5000DUO	ICP-5000R	
Спектральный диапазон, нм	от 165 до 870		
Спектральное разрешение, нм (на длине волны близкой к 200 нм), не более	0,008		
Пределы обнаружения элементов (по критерию 3σ), мкг/дм ³			
	- цинк ($\lambda=213,856$ нм)		
	радиальное наблюдение	5,5	5,5
	аксиальное наблюдение	0,8	-
	- кадмий ($\lambda=228,802$ нм)		
	радиальное наблюдение	1,6	1,6
аксиальное наблюдение	0,4	-	
- свинец ($\lambda=220,353$ нм)			
радиальное наблюдение	28,0	28,0	
аксиальное наблюдение	3,3	-	
Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элементов, %	1		

9.3.1 Определение спектрального разрешения

Значение спектрального разрешения спектрометра определить при радиальном способе наблюдения плазмы (дополнительно при аксиальном способе наблюдения плазмы для модели

ICP-5000DUO) по ширине спектральной линии цинка ($\lambda=213,856$ нм) на уровне 0,5 от максимума интенсивности линии для азотнокислого раствора ионов цинка с концентрацией $1,0$ мг/дм³.

Спектрометр считается выдержавшим поверку, если значение спектрального разрешения не превышает значения, указанного в таблице 4.

9.3.2 Проверка предела обнаружения элементов (по критерию 3σ)

Для каждого из элементов (цинк, кадмий, свинец) построить градуировочные зависимости между интенсивностью эмиссионного излучения при длинах волн $\lambda=213,856$ нм (цинк), $\lambda=228,802$ нм (кадмий), $\lambda=220,353$ нм (свинец) и массовой концентрацией элементов в растворах ($0,1$, $1,0$ и $10,0$ мг/дм³), измеряя интенсивность эмиссионного излучения каждого раствора не менее пяти раз. Градуировочные зависимости вида $A_i = b_i \cdot C_i$ (где A_i – интенсивность излучения i -го элемента, условные единицы; C_i – массовая концентрация i -го элемента, мг/дм³; b_i – тангенс угла наклона градуировочной функции для i -го элемента, у.е. \times дм³/мг) построить при радиальном способе наблюдения плазмы (дополнительно при аксиальном способе наблюдения плазмы для модели ICP-5000DUO).

При радиальном способе наблюдения плазмы (дополнительно при аксиальном способе наблюдения плазмы для модели ICP-5000DUO) измерить интенсивность эмиссионного излучения цинка, кадмия и свинца на длинах волн $\lambda=213,856$ нм, $\lambda=228,802$ нм и $\lambda=220,353$ нм, соответственно, используя в качестве пробы 2%-ый раствор азотной кислоты, приготовленный в соответствии с Приложением А. Провести измерение интенсивности эмиссионного излучения каждого элемента не менее 10 раз. Рассчитать концентрацию каждого элемента C_i по полученным ранее градуировочным зависимостям (возможен расчет средствами программного обеспечения спектрометров). Рассчитать значение среднего квадратического отклонения результата измерений концентрации i -го элемента в 2%-ом растворе азотной кислоты S_i , мг/дм³, по формуле

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где C_{ij} – j -ый результат измерения концентрации i -го элемента в 2%-ом растворе азотной кислоты, мг/дм³;

$\bar{C}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n C_{ij}$ – среднеарифметическое результатов измерений концентрации i -го элемента

в 2%-ом растворе азотной кислоты, мг/дм³;

n – количество измерений.

Для каждого элемента в соответствии с 3σ -критерием рассчитать предел обнаружения $ПО$, мкг/дм³, по формуле

$$ПО = 3 \cdot S_i \cdot 1000. \quad (2)$$

Спектрометр считается прошедшим поверку, если значения пределов обнаружения не превышают значений, указанных в таблице 4.

9.3.3 Проверка значения относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элементов

Измерить концентрации цинка, кадмия и свинца на длинах волн $\lambda=213,856$ нм, $\lambda=228,802$ нм и $\lambda=220,353$ нм, соответственно, в растворе с массовой концентрацией элементов $5,0$ мг/дм³, используя градуировочные зависимости по 9.3.2 при радиальном способе наблюдения плазмы (дополнительно при аксиальном способе наблюдения плазмы для модели ICP-5000DUO). Измерения провести не менее 10 раз. Рассчитать значение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) результата измерений S_{oi} , %, по формуле

$$S_{oi} = \frac{100}{C_i} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где C_{ij} – j -й результат измерения массовой концентрации i -го элемента в растворе, мг/дм³;

$$\bar{C}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n C_{ij} \text{ – среднеарифметическое результатов измерений массовой концентрации } i\text{-го}$$

элемента в растворе, мг/дм³;

n – количество измерений.

Спектрометр считается прошедшим поверку, если значения ОСКО результата измерений для каждого элемента не превышают значений, указанных в таблице 4.

10 Оформление результатов поверки

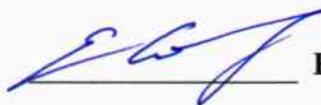
10.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения Б.

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 свидетельство о поверке и на лицевую панель спектрометров.

10.3 При отрицательных результатах поверки спектрометр 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.

Разработчик

Зав. лаб. 251 ФГУП «УНИИМ», к.х.н.



Е.П. Соби́на

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Процедура приготовления растворов

Для приготовления растворов используются мерные колбы не хуже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74 и пипетки не хуже 2 класса по ГОСТ 29227-91.

А.1 Приготовить 2 %-ый раствор азотной кислоты путем разбавления концентрированной азотной кислоты по ГОСТ 1770-74 в воде дистиллированной по ГОСТ 6709-72. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000,0 см³ по ГОСТ 1770-74 поместить примерно 500 см³ воды дистиллированной, внести 22 см³ концентрированной азотной кислоты, взятой при помощи цилиндра мерного по ГОСТ 1770-74, тщательно перемешать раствор. После охлаждения колбы довести уровень раствора до риски водой дистиллированной, снова тщательно перемешать раствор.

А.2 Приготовить трехэлементный раствор цинка, кадмия и свинца с концентрацией каждого металла 10 мг/дм³ путем разбавления ГСО 7252-96, ГСО 7837-2000 и ГСО 7472-98. Для этого подготовить и вскрыть ампулы ГСО в соответствии с их паспортами, отобрать из каждой ампулы соответствующего ГСО по 1,0 см³ при помощи пипетки вместимостью 1,0 см³ по ГОСТ 29227-91 и поместить аликвоты в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ по ГОСТ 1770-74. Довести уровень раствора до риски 2 %-ым раствором азотной кислоты. Раствор тщательно перемешать.

А.3 Приготовить трехэлементный раствор цинка, кадмия и свинца с концентрацией каждого металла 5 мг/дм³ путем разбавления раствора с концентрацией 10 мг/дм³, приготовленного по А.2. Для этого отобрать 25,0 см³ раствора с концентрацией ионов металлов 10 мг/дм³ при помощи пипетки вместимостью 25,0 см³ по ГОСТ 29227-91 и поместить аликвоту в мерную колбу вместимостью 50,0 см³ ГОСТ 1770-74. Довести уровень раствора до риски 2 %-ым раствором азотной кислоты. Раствор тщательно перемешать.

А.4 Приготовить трехэлементный раствор цинка, кадмия и свинца с концентрацией каждого металла 1 мг/дм³ путем разбавления раствора с концентрацией 10 мг/дм³, приготовленного по А.2. Для этого отобрать 10,0 см³ раствора с концентрацией ионов металлов 10 мг/дм³ при помощи пипетки вместимостью 10,0 см³ по ГОСТ 29227-91 и поместить аликвоту в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ ГОСТ 1770-74. Довести уровень раствора до риски 2 %-ым раствором азотной кислоты. Раствор тщательно перемешать.

А.5 Приготовить трехэлементный раствор цинка, кадмия и свинца с концентрацией каждого металла 0,1 мг/дм³ путем разбавления раствора с концентрацией 1 мг/дм³, приготовленного по А.4. Для этого отобрать 10,0 см³ раствора с концентрацией ионов металлов 1 мг/дм³ при помощи пипетки вместимостью 10,0 см³ по ГОСТ 29227-91 и поместить аликвоту в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ ГОСТ 1770-74. Довести уровень раствора до риски 2 %-ым раствором азотной кислоты. Раствор тщательно перемешать.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Спектрометр оптико-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой ICP-5000, модель _____
зав. № _____

Документ на поверку: МП 49-251-2017 Спектрометры оптико-эмиссионные с индуктивно связанной плазмой ICP-5000. Методика поверки»

Перечень эталонных средств, используемых при поверке:

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5
- относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °С), % от 20 до 80
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица Б.1 – Результат определения спектрального разрешения

Способ наблюдения плазмы	Измеренное значение спектрального разрешения, нм	Нормируемое значение спектрального разрешения, нм, не более
		0,008

Таблица Б.2 – Проверка предела обнаружения элементов (по критерию 3σ) при радиальном способе наблюдении плазмы

Элемент	Измеренная концентрация элемента в 2%-ом растворе HNO ₃ , C_{ij} , мг/дм ³	Значение среднего квадратического отклонения результата измерений интенсивности эмиссионного излучения элемента, S_i , мг/дм ³	Измеренное значение предела обнаружения элемента, $ПО$, мкг/дм ³	Нормируемое значение предела обнаружения элемента, мкг/дм ³

Таблица Б.3 – Проверка предела обнаружения элементов (по критерию 3σ) при аксиальном способе наблюдения плазмы (для модели ICP-5000DUO)

Элемент	Измеренная концентрация элемента в 2%-ом растворе HNO_3 , C_{ij} , мг/дм ³	Значение среднего квадратического отклонения результата измерений интенсивности эмиссионного излучения элемента, S_i , мг/дм ³	Измеренное значение предела обнаружения элемента, $ПО$, мкг/дм ³	Нормируемое значение предела обнаружения элемента, мкг/дм ³

Таблица Б.4 – Проверка значения относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элементов при радиальном способе наблюдения плазмы

Элемент	Результаты измерения массовой концентрации элемента в растворе, C_{ij} , мг/дм ³	Значение относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элемента, S_{oi} , %	Нормируемое значение относительного среднего квадратического отклонения результата измерений массовой концентрации элемента, %
			1

