

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

**Директор УНИИМ –
филиала ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И.Менделеева»**



Е.П. Собина

«30» сентября 2022 г.

«ГСИ. Анализаторы СВЧ плазменные САМ-ДТ-01-2.

Методика поверки»

МП 85-251-2021

Екатеринбург

2022

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:** зам. зав. лаб. 251 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Е.В. Вострокнутова.

3. **СОГЛАСОВАНА** директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	5
3	ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ	5
4	ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ.....	5
5	ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ	5
6	МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ.....	6
7	ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ..	7
8	ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ	8
9	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ	8
10	ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ	8
11	ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ	8
12	ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ	9
13	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	11
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	15

Дата введения в действие:

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы СВЧ плазменные САМ-ДТ-01-2 (зав. № 001, зав. № 002, зав. № 003) (далее – анализаторы), выпускаемые фирмой ООО «Диагностические технологии», Россия. Анализаторы подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке. Поверка анализаторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость должна обеспечиваться к ГЭТ 176-2019 «Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» путем применения стандартных образцов утвержденных типов с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 176-2019 в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки анализаторов, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение		
	зав. № 001	зав. № 002	зав. № 003
Диапазон измерений массовой доли меди (Cu), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	от 0,5 до 3,0 от 0,3 до 3,2		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой доли меди (Cu), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	±0,30 ±(0,08 + 0,53·ω)		
Диапазон измерений массовой доли железа (Fe), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	от 0,5 до 3,0 от 0,6 до 6,2		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой доли железа (Fe), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	±0,30 ±(0,06 + 0,53·ω)		
Диапазон измерений массовой доли магния (Mg), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	от 0,5 до 3,0 от 0,1 до 1,3		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности массовой доли магния (Mg), млн ⁻¹ : - в растворенном виде; - в растворенном виде и твердых частицах	±0,30 ±(0,02 + 0,53·ω)		
где ω - результат измерений массовой доли элементов, млн ⁻¹			

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности»;
- Приказ Росстандарта Российской Федерации 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;
- Приказ Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

3 Перечень операций поверки

3.1 Для поверки анализаторов должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	9
Проверка программного обеспечения	да	да	10
Определение метрологических характеристик средства измерений	да	да	11
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций проводится настройка анализатора 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, анализатор бракуется.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °С от +15 до +25
- относительная влажность, %, не более 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке анализаторов допускаются лица, прошедшие обучение в качестве поверителя, изучившие РЭ на анализаторы и настоящую методику поверки.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 3.

Таблица 3 – Метрологические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры и относительной влажности с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4;	Термогигрометр электронный «CENTER» 313, рег. №22129-09
	<p>- Стандартный образец состава продуктов изнашивания авиационного газотурбинного двигателя (СОЧПИ ГТД СО УНИИМ) ГСО 10696-2015: интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли меди (Cu) от 2,0 до 4,0 %, границы относительной погрешности аттестованных значений массовой доли меди (Cu) (при P=0,95) ± 5,0 %; интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли железа (Fe) от 5,0 до 7,0 %, границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли железа (Fe) (при P=0,95) ± 3,0 %; интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли магния (Mg) от 1,0 до 2,0 %, границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли магния (Mg) (при P=0,95) ± 8,0 %;</p> <p>- Стандартный образец содержания металлов в нефтепродуктах (СО СМН-ПА) ГСО 10066-2012: интервал аттестованных значений массовой доли меди (Cu) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли меди (Cu) (при P=0,95) ± 4 %; интервал аттестованных значений массовой доли железа (Fe) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли железа (Fe) (при P=0,95) ± 4 %; интервал аттестованных значений массовой доли магния (Mg) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли магния (Mg) (при P=0,95) ± 4 %;</p>	ГСО 10696-2015 ГСО 10066-2012
	- Весы неавтоматического действия II (высокого) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011	Весы лабораторные ВЛГЭ-6100, рег. №21370-06
	- Весы неавтоматического действия I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011	Весы электронные GX-1000, рег. №20325-06
	- Масло авиационное чистое	Масло авиационное МС-8П по ГОСТ Р 55775-2013
	- Колбы конические вместимостью: 100; 500; 1000 см ³	Колбы конические по ГОСТ 25336-82
	- Ультразвуковая ванна, обеспечивающая перемешивание жидкостей объемом до 1000 см ³	Ультразвуковая ванна

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	<p>- Стандартный образец состава продуктов изнашивания авиационного газотурбинного двигателя (СОЧПИ ГТД СО УНИИМ) ГСО 10696-2015: интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли меди (Cu) от 2,0 до 4,0 %, границы относительной погрешности аттестованного значений массовой доли меди (Cu) (при P=0,95) $\pm 5,0$ %; интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли железа (Fe) от 5,0 до 7,0 %, границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли железа (Fe) (при P=0,95) $\pm 3,0$ %; интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли магния (Mg) от 1,0 до 2,0 %, границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли магния (Mg) (при P=0,95) $\pm 8,0$ %;</p>	ГСО 10696-2015
	<p>- Стандартный образец содержания металлов в нефтепродуктах (СО СМН-ПА) ГСО 10066-2012: интервал аттестованных значений массовой доли меди (Cu) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли меди (Cu) (при P=0,95) ± 4 %; интервал аттестованных значений массовой доли железа (Fe) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли железа (Fe) (при P=0,95) ± 4 %; интервал аттестованных значений массовой доли магния (Mg) от 98 до 100 млн⁻¹ (мг/кг), границы относительной погрешности аттестованного значения массовой доли магния (Mg) (при P=0,95) ± 4 %</p>	ГСО 10066-2012
<p><i>Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.</i></p>		

6.2 При выборе средств поверки рекомендуется отдавать приоритет стандартным образцам с установленной прослеживаемостью к государственным первичным эталонам единиц величин.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений анализаторов;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре 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 Контроль условий поверки

9.1.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с таблицей 3. Результаты измерений температуры окружающей среды и относительной влажности должны соответствовать условиям п. 4 настоящей методики поверки.

9.2 Подготовка анализатора и стандартных образцов

9.2.1 Анализатор готовят в соответствии с РЭ. При необходимости перед проведением поверки должна быть проведена градуировка анализатора в соответствии с РЭ.

9.2.2 Готовят контрольные растворы из стандартных образцов в соответствии с приложением А настоящей методики поверки.

9.3 Опробование

9.3.1 При опробовании проводят проверку работоспособности органов управления и регулировки анализатора в соответствии с РЭ.

10 Проверка программного обеспечения

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) анализатора: в строке команд выбирают пункт «О программе». Наименование и номер версии ПО анализатора должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение		
	зав. № 001	зав. № 002	зав. № 003
Идентификационное наименование ПО	Регистрация		
Номер версии (идентификационный номер) ПО	2.0.1		
Цифровой идентификатор ПО	-		

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов

11.1.1 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде

Для определения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде используют контрольные растворы СМН-0,5, СМН-1, СМН-3, приготовленные из ГСО 10066-2012 в соответствии с приложением А настоящей методики поверки.

В соответствии с РЭ на анализаторы проводят не менее 5 измерений массовой доли элементов (Cu, Fe, Mg) в каждом контрольном растворе.

11.1.2 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах

Для определения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах используют контрольные растворы МОС-03, МОС-1, МОС-2, МОС-3, приготовленные из ГСО 10696-2015 в соответствии с приложением А настоящей методики поверки.

В соответствии с РЭ на анализаторы проводят не менее 5 измерений массовой доли элементов (Cu, Fe, Mg) в каждом контрольном растворе.

Примечание: рекомендуется провести проверку результатов измерений массовых долей элементов в контрольных растворах, полученных в условиях повторяемости на наличие выбросов по критерию Граббса по приложению Б настоящей методики поверки.

11.2 Проверка диапазона измерений массовой доли элементов

11.2.1 Проверку диапазона измерений массовой доли элементов в растворенном виде

Проверку диапазона измерений массовой доли элементов в растворенном виде проводят одновременно с проверкой абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде по п.11.1.1.

11.2.2 Проверку диапазона измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах

Проверку диапазона измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах проводят одновременно с проверкой абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах по п.11.1.2.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Рассчитывают абсолютную погрешность измерений массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе по формуле

$$\Delta \omega_{ki} = \frac{t \cdot S_{\omega_{ki}} + (|\bar{\omega}_{ki} - A_{dki}| + |\Delta_{A_{dki}}|)}{\left[\frac{S_{\omega_{ki}}}{\sqrt{n}} + \frac{(|\bar{\omega}_{ki} - A_{dki}| + |\Delta_{A_{dki}}|)}{\sqrt{3}} \right]} \cdot \sqrt{\frac{(|\Delta_{A_{dki}}| + |\bar{\omega}_{ki} - A_{dki}|)^2}{3} + \frac{S_{\omega_{ki}}^2}{n}}, \quad (1)$$

где A_{dki} - действительное значение массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе, рассчитанное по приложению А настоящей методики поверки, млн^{-1} ;

$\Delta_{A_{dki}}$ - абсолютная погрешность приготовления i -го контрольного раствора для k -го элемента, рассчитанная по приложению А настоящей методики поверки, млн^{-1} ;

t - коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности P и количества результатов измерений n , при $n=5$ и $P=0,95$ коэффициент Стьюдента $t=2,78$;

$S_{\omega_{ki}}$ - среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов измерений массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе, млн^{-1} , рассчитываемое по формуле

$$S_{\omega_{ki}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\omega_{kij} - \bar{\omega}_{ki})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где $\bar{\omega}_{ki}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли k -го элемента в i -ом исходном контрольном растворе, млн^{-1} , рассчитываемое по формуле

$$\bar{\omega}_{ki} = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_{kij}}{n}, \quad (3)$$

где ω_{kij} - j -ый результат измерения массовой доли k -го элемента в i -ом исходном контрольном растворе, млн^{-1} ;

$j = 1, \dots, n$, n - количество измерений.

12.2 Полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.3 Полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.4 За диапазон измерений анализатора принимают диапазон измерений массовой доли элементов в растворенном виде, приведенный в таблице 1, если полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде, рассчитанные по формуле (1), удовлетворяют требованиям таблицы 1.

12.5 За диапазон измерений анализатора принимают диапазон измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах, приведенный в таблице 1, если полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах, рассчитанные по формуле (1), удовлетворяют требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки средство измерений признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на анализаторы не предусмотрено. Пломбирование анализаторов не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки средство измерений признают непригодным к применению.

13.5 По заявке заказчика при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности

13.6 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком.

Зам. зав. лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»



ВострокнUTOва Е.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Процедура приготовления контрольных растворов

А.1 Процедура приготовления контрольных растворов из ГСО 10066-2012 для проверки абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и диапазона измерений элементов в растворенном виде

Для проверки абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и диапазона измерений элементов в растворенном виде готовят из ГСО 10066-2012 контрольный раствор СМН-10 с действительным значением массовой доли элементов (Cu, Fe, Mg) 10 млн⁻¹. Для этого устанавливают колбу коническую вместимостью 100 см³ на весы II (высокого) класса точности, обнуляют весы и приливают 5 г ГСО 10066-2012 и 45 г масла.

Колбу с контрольным раствором СМН-10 помещают в ультразвуковую ванну и обрабатывают в течение 1 часа.

Далее из контрольного раствора СМН-10 готовят контрольные растворы СМН-0,5, СМН-1, СМН-3. В таблице А.1 приведена процедура приготовления контрольных растворов СМН.

Действительное значение массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе (A_{dki} , млн⁻¹) рассчитывают по формуле

$$A_{dki} = \frac{m_{1i} \cdot A_{xki}}{m_{1i} + m_{2i}}, \quad (\text{A.1})$$

где A_{xki} - значение массовой доли k -го элемента в i -ом исходном контрольном растворе, млн⁻¹;

m_{1i} - масса i -го исходного контрольного раствора, г;

m_{2i} - масса i -ой навески масла, г.

Границы абсолютной погрешности приготовления i -го контрольного раствора для k -го элемента рассчитывают по формуле

$$\Delta_{A_{dki}} = \pm 1,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{A_{xki}}{m}\right)^2 \cdot \Delta_m^2 + \left(-\frac{m_{1i} \cdot A_{xki}}{(m_i)^2}\right)^2 \cdot \Delta_m^2 + \left(\frac{m_{1i}}{m_i}\right)^2 \cdot \Delta_{A_{xki}}^2}, \quad (\text{A.2})$$

где A_{xki} - значение массовой доли k -го элемента в i -ом исходном контрольном растворе, млн⁻¹;

m_{1i} - масса i -го исходного контрольного раствора, г;

$m_i = m_{1i} + m_{2i}$, г;

Δ_m - абсолютная погрешность весов II (высокого) класса точности, г;

$\Delta_{A_{xki}}$ - абсолютная погрешность приготовления i -го исходного раствора для k -го элемента, (для расчета границ абсолютной погрешности приготовления СМН-10 $\Delta_{A_{xki}}$ - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО 10066-2012 для k -го элемента), млн⁻¹.

Перед применением контрольных растворов СМН-0,5, СМН-1, СМН-3 их помещают в ультразвуковую ванну и обрабатывают в течение 30 мин.

Приготовленные контрольные растворы СМН хранят в герметично закрытых пластиковых бутылках вдали от источников вибрации и магнитных полей. Каждый раз перед использованием контрольные растворы СМН встряхивают в бутылке в течение 5 мин и обрабатывают 30 мин в ультразвуковой ванне для устранения расслаивания, возникающего при хранении. Срок хранения контрольных растворов СМН не более 30 дней.

Таблица А.1 – Процедура приготовления контрольных растворов СМН

Наименование контрольного раствора	Наименование исходного контрольного раствора / масса исходного контрольного раствора, г	Масса масла, г	Действительное значение массовой доли элементов*, млн ⁻¹			Границы абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора*, млн ⁻¹		
			Cu	Fe	Mg	Cu	Fe	Mg
СМН-10	ГСО 10066-2012 / 5	45	10,0			0,49		
СМН-0,5	СМН-10 / 2,5	47,5	0,5			0,03		
СМН-1	СМН-10 / 5	45	1,0			0,06		
СМН-3	СМН-10 / 15	35	3,0			0,16		

*в таблице А.1 приведены действительные значения массовой доли элементов и границы абсолютных погрешностей приготовления контрольных растворов, если для приготовления используется ГСО 10066-2012 со следующими аттестованными значениями массовой доли элементов: $A(\text{Cu}) = 100 \text{ млн}^{-1}$, $\delta(\text{Cu}) = \pm 4 \%$; $A(\text{Fe}) = 100 \text{ млн}^{-1}$, $\delta(\text{Fe}) = \pm 4 \%$; $A(\text{Mg}) = 100 \text{ млн}^{-1}$, $\delta(\text{Mg}) = \pm 4 \%$.

А.2 Процедура приготовления контрольных растворов из ГСО 10696-2015 для проверки абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах и диапазона измерений элементов в растворенном виде и твердых частицах

Для проверки абсолютной погрешности измерений массовой доли элементов в растворенном виде и твердых частицах и диапазона измерений элементов в растворенном виде и твердых частицах готовят из ГСО 10696-2015 контрольный раствор МОС-10. Для этого берут навеску ГСО 10696-2015 0,3230 г на весах I (специального) класса точности и помещают в коническую колбу вместимостью 1000 см³.

Далее колбу с навеской устанавливают на весы II (высокого) класса точности, обнуляют весы и приливают 400 г масла. Затем колбу помещают в ультразвуковую ванну и обрабатывают в течение 1 часа. Полученный раствор разбавляют маслом в 2,5 раза (приливают 600 г масла) и еще раз помещают в ультразвуковую ванну и обрабатывают в течение 30 мин.

Действительное значение массовой доли элементов в контрольном растворе МОС-10 (A_{10} , млн⁻¹) рассчитывают по формуле

$$A_{10} = \frac{m_1 \cdot A_0}{m_1 + m_2} \cdot \frac{1}{2,5} \cdot 10^4, \quad (\text{А.3})$$

где A_0 - аттестованное значение массовой доли элемента в ГСО 10696-2015, %;

m_1 - масса ГСО 10696-2015, г;

m_2 - масса масла, г;

k - коэффициент разбавления.

Границы абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора МОС-10 рассчитывают по формуле

$$\Delta_{A_{10}} = \pm \left(1,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{A_0}{m}\right)^2 \cdot \Delta_{m_1}^2 + \left(-\frac{m_1 \cdot A_0}{(m)^2}\right)^2 \cdot \Delta_m^2 + \left(\frac{m_1}{m}\right)^2 \cdot \Delta_{A_0}^2} \right) \cdot 10^4, \quad (\text{А.4})$$

где A_0 - значение массовой доли элемента в исходном контрольном растворе, %;

m_1 - масса ГСО 10696-2015, г;

$m = m_1 + m_2$, г;

Δ_{m_1} - абсолютная погрешность весов I (специального) класса точности, г;

Δ_m - абсолютная погрешность весов II (высокого) класса точности, г;

Δ_{A_0} - абсолютная погрешность аттестованного значения элемента в ГСО 10066-2012, %.

Действительное значение массовой доли элемента в приготовленном контрольном растворе МОС-10, рассчитанное по формуле (А.3) и границы абсолютной погрешности

приготовления контрольного раствора МОС-10, рассчитанные по формуле (А.4) приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 - Действительное значение массовой элемента в приготовленном контрольном растворе МОС-10 и границы абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора МОС-10*

Элемент	Cu	Fe	Mg
Действительное значение массовой доли*, млн ⁻¹	10,17	20,15	4,10
Границы абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора*, млн ⁻¹	0,40	0,58	0,33

*если для приготовления МОС-10 используется ГСО 10696-2015 со следующими аттестованными значениями массовой доли элементов: A₀ (Cu) = 3,15 %, δ (Cu) = ±3,2 %; A₀ (Fe) = 6,24 %, δ (Fe) = ±2,1 %; A₀ (Mg) = 1,27 %, δ (Mg) = ±6,9 %. При использовании ГСО 10695-2015 с другим аттестованными значениями массовых долей элементов процедура приготовления должна быть скорректирована.

Далее из контрольного раствора МОС-10 готовят контрольные растворы МОС-3, МОС-2, МОС-1, МОС-03 последовательным разбавлением. Для этого устанавливают коническую колбу вместимостью 500 см³ на весы II (высокого) класса точности, обнуляют весы и приливают исходный контрольный раствор и чистое масло. В таблице А.3 приведена процедура приготовления контрольных растворов МОС-3, МОС-2, МОС-1, МОС-03.

Таблица А.3 - Процедура приготовления контрольных растворов МОС-3, МОС-2, МОС-1, МОС-03 последовательным разбавлением

Наименование контрольного раствора	Наименование исходного контрольного раствора / масса исходного контрольного раствора, г	Масса масла, г
МОС-3	МОС-10 / 120	280
МОС-2	МОС-10 / 80	320
МОС-1	МОС-3 / 133,3	266,7
МОС-03	МОС-1 / 120	280

Действительное значение массовой доли *k*-го элемента в *i*-ом контрольном растворе (МОС-3, МОС-2, МОС-1, МОС-03) (A_{дki}, млн⁻¹) рассчитывают по формуле

$$A_{дki} = \frac{m_{1i} \cdot A_{xki}}{m_{1i} + m_{2i}}, \quad (A.5)$$

где A_{xki} - значение массовой доли *k*-го элемента в *i*-ом исходном контрольном растворе, млн⁻¹;

m_{1i} - масса *i*-го исходного контрольного раствора, г;

m_{2i} - масса *i*-ой навески масла, г.

Границы абсолютной погрешности приготовления *i*-го контрольного раствора для *k*-го элемента рассчитывают по формуле

$$\Delta_{A_{дki}} = \pm 1,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{A_{xki}}{m_i}\right)^2 \cdot \Delta_m^2 + \left(-\frac{m_{1i}}{(m_i)^2}\right)^2 \cdot \Delta_m^2 + \left(\frac{m_{1i}}{m_i}\right)^2 \cdot \Delta_{A_{xki}}^2}, \quad (A.6)$$

где A_{xki} - значение массовой доли *k*-го элемента в *i*-ом исходном контрольном растворе, млн⁻¹;

m_{1i} - масса *i*-го исходного контрольного раствора, г;

m_i = m_{1i} + m_{2i}, г;

Δ_m - абсолютная погрешность весов II (высокого) класса точности, г;

Δ_{A_{xki}} - абсолютная погрешность приготовления *i*-го исходного раствора для *k*-го элемента, млн⁻¹.

В таблице А.4 приведено действительное значение массовой доли k -го элементов в i -ом приготовленном контрольном растворе, рассчитанное по формуле (А.5) и границы абсолютной погрешности приготовления i -го контрольного раствора для k -го элемента, рассчитанные по формуле (А.6).

Таблица А.4 – Действительное значение массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе и границы абсолютной погрешности приготовления i -го контрольного раствора для k -го элемента

Наименование контрольного раствора	Действительное значение массовой доли элемента*, млн ⁻¹			Границы абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора*, млн ⁻¹		
	Cu	Fe	Mg	Cu	Fe	Mg
МОС-3	3,05	6,04	1,23	0,13	0,19	0,11
МОС-2	2,03	4,03	0,82	0,09	0,13	0,07
МОС-1	1,02	2,01	0,41	0,05	0,07	0,04
МОС-03	0,31	0,60	0,12	0,02	0,02	0,01

*если для приготовления МОС-3, МОС-2, МОС-1, МОС-03 из контрольного раствора МОС-10 используется ГСО 10696-2015 со следующими аттестованными значениями массовой доли элементов: A_0 (Cu) = 3,15 %, δ (Cu) = $\pm 3,2$ %; A_0 (Fe) = 6,24 %, δ (Fe) = $\pm 2,1$ %; A_0 (Mg) = 1,27 %, δ (Mg) = $\pm 6,9$ %.

Перед применением контрольных растворов МОС их помещают в ультразвуковую ванну и обрабатывают в течение 30 мин.

Приготовленные контрольные растворы МОС хранят в герметично закрытых пластиковых бутылках вдали от источников вибрации и магнитных полей. Каждый раз перед использованием контрольные растворы МОС в бутылке встряхивают в течение 5 мин и обрабатывают 30 мин в ультразвуковой ванне для устранения расслаивания, возникающего при хранении. Срок хранения контрольных растворов МОС не более 30 дней.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(рекомендуемое)

Проверка результатов измерений массовых долей элементов в контрольных растворах, полученных в условиях повторяемости на наличие выбросов по критерию Граббса

Для результатов измерений массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе $\{\omega_{kij}, j=1, \dots, 5\}$ находят максимальное $\omega_{kij(max)}$ и минимальное $\omega_{kij(min)}$ значения.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе ($\bar{\omega}_{ki}$, млн⁻¹), полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности и среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов измерений массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе ($S_{\omega_{ki}}$, млн⁻¹) по формулам:

$$\bar{\omega}_{ki} = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_{kij}}{n}, S_{\omega_{ki}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\omega_{kij} - \bar{\omega}_{ki})^2}{n-1}}. \quad (\text{Б.1})$$

Рассчитывают статистики Граббса по формулам:

$$GR_{(max)} = \frac{\omega_{kij(max)} - \bar{\omega}_{ki}}{S_{\omega_{ki}}}, GR_{(min)} = \frac{\bar{\omega}_{ki} - \omega_{kij(min)}}{S_{\omega_{ki}}}. \quad (\text{Б.2})$$

Сравнивают $GR_{(max)}$ и $GR_{(min)}$ с критическим значением $GR_{(табл)} = 1,715$ для числа степеней свободы $f=L=5$, соответствующего числу серий результатов анализа, и принятой доверительной вероятности $P=0,95$ (таблица И.2. РМГ 61-2010).

Если $GR_{(max)} > GR_{(табл)}$ и (или) $GR_{(min)} > GR_{(табл)}$, то результаты $\omega_{kij(max)}$ и (или) $\omega_{kij(min)}$ исключают.

Проводят еще измерения массовой доли k -го элемента в i -ом контрольном растворе (чтобы в сумме было пять измерений).

Проводят расчеты по формулам (Б.1) и (Б.2).