

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

"25" сентября 2023 г.



**«ГСИ. Спектрометры атомно-абсорбционные АА.
Методика поверки»**

МП 105-251-2022

**г. Екатеринбург
2023 г.**

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 ведущий инженер лаб. 251, Засухин А.С.
3. СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Общие положения	4
2 Нормативные ссылки	5
3 Перечень операций поверки средства измерений	5
4 Требования к условиям проведения поверки	6
5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку	6
6 Метрологические и технические требования к средствам поверки	6
7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	7
8 Внешний осмотр средства измерений	7
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений.....	7
10 Проверка программного обеспечения средства измерений	8
11 Определение метрологических характеристик средства измерений	8
12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	9
13 Оформление результатов поверки	10
ПРИЛОЖЕНИЕ А	11

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-абсорбционные АА (далее – спектрометры), выпускаемые SX TECHNOLOGIES, INC, Китай. Спектрометры подлежат первичной и периодической поверке. Поверка спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость спектрометров обеспечивается к ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 в редакции приказа Росстандарта от 17.05.2021 № 761 «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 спектрометров, 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 для модели				
	АА-7090	АА-7050	АА-7020	АА-7003	АА-7001
Характеристическая концентрация при пламенном способе атомизации пробы, мкг/дм ³ , не более: - кадмий (Cd, λ=228,8 нм) - медь (Cu, λ=324,8 нм)			35 50		
Характеристическая концентрация при электротермическом способе атомизации пробы, мкг/дм ³ , не более ¹⁾ : - кадмий (Cd, λ=228,8 нм) - медь (Cu, λ=324,8 нм)		0,04 0,40		0,10 0,50	
Предел обнаружения элементов (по критерию 3σ) при пламенном способе атомизации пробы, мкг/дм ³ , не более: - кадмий (Cd, λ=228,8 нм) - медь (Cu, λ=324,8 нм)		7 8		20 10	
Предел обнаружения элементов (по критерию 3σ) при электротермическом способе атомизации пробы, мкг/дм ³ , не более ¹⁾ : - кадмий (Cd, λ=228,8 нм) - медь (Cu, λ=324,8 нм)			0,1 0,3		

Наименование характеристики	Значение для модели				
	АА-7090	АА-7050	АА-7020	АА-7003	АА-7001
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массовой концентрации элементов при пламенном способе атомизации, %: - медь (Cu, $\lambda=324,8$ нм) - кадмий (Cd, $\lambda=228,8$ нм)			3,0 3,0		
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массовой концентрации элементов при электротермическом способе атомизации, % ¹⁾ : - медь (Cu, $\lambda=324,8$ нм) - кадмий (Cd, $\lambda=228,8$ нм)			3,0 3,0		
¹⁾ при объеме измеряемой пробы 20 мм ³					

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- Приказ Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;
- Приказ Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;
- 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 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования;
- ГОСТ 4461-77 «Реактивы. Кислота азотная. Технические условия»;
- ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности».

3 Перечень операций поверки средства измерений

3.1 При поверке 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	да	да	9
Определение метрологических характеристик средства измерений	да	да	11
Определение характеристической концентрации и пределов обнаружения элементов	да	да	11.1
Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массовой концентрации элементов	да	да	11.2
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае, невыполнения требований хотя бы к одной из операций, поверка прекращается и выполняются операции по п. 13.4.

3.3 На основании письменного заявления владельца спектрометра или лица, представившего спектрометр на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для спектрометров, оснащенных пламенным и электротермическим атомизаторами (исполнение без дополнительного обозначения), только для одного из способов атомизации пробы (поверка в сокращенном объеме). Данная информация приводится в свидетельстве о поверке (в случае его оформления) и в сведениях, направляемых в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

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 спектрометров допускаются лица, прошедшие обучение в качестве поверителя, изучившие РЭ на спектрометры и настоящую методику поверки.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от плюс 10 °С до плюс 40 °С с абсолютной погрешностью не более 1 °С;	Термогигрометры электронные «CENTER» моделей 310, 311, 313, 314, 315, 316 (рег.№ 22129-09)

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 % до 90 %, с абсолютной погрешностью не более 3 %	
п.11 Определение метрологических характеристик средства измерений	<p>Вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005</p> <p>Стандартный образец состава водных растворов ионов кадмия, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов кадмия от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 ±1 %;</p> <p>Стандартный образец состава водного раствора ионов меди, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации меди от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не хуже ±1 %;</p>	<p>ГСО 11255-2018 ГСО 7472-98</p> <p>ГСО 10942-2017 ГСО 7255-96</p>
<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 Стандартные образцы, применяемые для поверки, должны быть утвержденного типа и иметь действующий паспорт, средства измерений должны быть утвержденного типа и поверены.

6.3 При выборе средств поверки в части стандартных образцов (далее – СО) рекомендуется отдавать приоритет СО с установленной метрологической прослеживаемостью к государственным первичным эталонам единиц величин того же рода.

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 № 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 спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- наличие обозначения и серийного номера, четкость маркировки, а также отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность спектрометра.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с п.6 настоящей методики поверки.

9.2 Перед проведением поверки спектрометр готовят к работе в соответствии с РЭ, проверяют работоспособность органов управления и регулировки спектрометра.

9.3 Стандартные образцы готовят к поверке в соответствии с их паспортами.

9.4 При включении спектрометра должны отсутствовать сообщения об ошибках.

9.5 Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

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

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО спектрометра

Идентификационные данные (признаки)	Значение для модели				
	AA-7090	AA-7050	AA-7020	AA-7003	AA-7001
Идентификационное наименование ПО	AAPro	AAEW-50	AAEW-20	AAEW-20	AAEW-20
Номер версии ПО (идентификационный номер ПО), не ниже	V1.0.0.0 (3.0.1.50960)	V1.0 (2.5.8.60826)	V1.0 (2.2.7.50852)	V1.0 (2.2.7.50852)	V1.0 (2.2.7.50852)
Цифровой идентификатор ПО	–				

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение характеристической концентрации и предела обнаружения элементов

11.1.1 Последовательно подавая на вход спектрометра:

– контрольный раствор № 1 и контрольный раствор № 2, измерить оптическую плотность не менее 10 раз (10 реплик) для пламенного способа атомизации пробы;

– контрольный раствор № 1 и контрольный раствор № 3 (объем дозирования проб – 20 мм³), измерить оптическую плотность не менее 10 раз для электротермического способа атомизации пробы.

Результаты измерений оптической плотности занести в протокол произвольной формы. При помощи ПО спектрометра построить градуировочные зависимости для каждого анализируемого элемента при каждом способе атомизации.

11.1.2 Для пламенного способа атомизации пробы подать на вход спектрометра контрольный раствор № 1. Провести измерения оптической плотности для кадмия и меди в пробе на длинах волн 228,8 и 324,8 нм, соответственно, не менее 10 раз (10 реплик).

11.1.3 Для электротермического способа атомизации пробы поместить в графитовую кювету 20 мм³ контрольного раствора № 1. Провести измерения оптической плотности для кадмия и меди в пробе на длинах волн 228,8 и 324,8 нм, соответственно. Повторить измерения не менее 10 раз.

Результаты измерений оптической плотности занести в протокол произвольной формы.

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массовой концентрации элементов

11.2.1 Для пламенного способа атомизации пробы подать на вход спектрометра контрольный раствор № 2, приготовленный в соответствии с приложением А настоящей методики поверки. Провести измерения массовой концентрации кадмия и меди на длинах волн 228,8 нм и 324,8 нм, соответственно, не менее 10 раз (10 реплик). Результаты измерений массовой концентрации элементов занести в протокол произвольной формы.

11.2.2 Для электротермического способа атомизации пробы поместить в графитовую кювету 20 мм³ контрольного раствора № 3, приготовленного в соответствии с приложением А настоящей методики поверки. Провести измерения массовой концентрации кадмия и меди на

длинах волн 228,8 нм и 324,8 нм, соответственно. Повторить измерения не менее 10 раз. Результаты измерений массовой концентрации элементов занести в протокол произвольной формы.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Используя значения, полученные в п. 11.1 настоящей методики поверки, рассчитать значения характеристической концентрации, $C_{\text{хар}}$, мкг/дм³, по формуле

$$C_{\text{хар}i} = \frac{0,0044 \cdot C_i}{\bar{D}_i - \bar{D}_{\text{хол}i}}, \quad (1)$$

где C_i – массовая концентрация i -ого элемента в контрольном растворе № 2 или № 3 (в зависимости от способа атомизации пробы), мкг/дм³, рассчитанная в соответствии с приложением А настоящей методики поверки;

$\bar{D}_{\text{хол}i}$ – среднее арифметическое значение оптической плотности i -ого элемента в холостой пробе (контрольном растворе № 1), Б, рассчитанное по формуле

$$\bar{D}_{\text{хол}i} = \frac{\sum_{j=1}^n D_{\text{хол}ij}}{n}, \quad (2)$$

где $D_{\text{хол}ij}$ – j -ый результат измерений оптической плотности i -ого элемента в холостой пробе (контрольном растворе № 1), Б;

n – количество измерений;

\bar{D}_i – среднее арифметическое значение оптической плотности i -ого элемента в контрольном растворе № 2 или № 3 (в зависимости от способа атомизации пробы), Б, рассчитанное по формуле

$$\bar{D}_i = \frac{\sum_{j=1}^n D_{ij}}{n}, \quad (3)$$

где D_{ij} – j -ый результат измерений оптической плотности i -ого элемента в контрольном растворе № 2 или № 3 (в зависимости от способа атомизации пробы), Б.

Полученные значения измерений характеристической концентрации для каждого элемента и способа атомизации должны соответствовать требованиям таблицы 1.

12.2 Используя данные, полученные в п. 12.1 настоящей методики поверки, рассчитать значения предела обнаружения, ПО_{i1} , мкг/дм³, по формуле

$$\text{ПО}_{i1} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}i} \cdot C_{\text{хар}i}}{0,0044}, \quad (4)$$

где $S_{\text{хол}i}$ – среднее квадратическое отклонение результатов измерений оптической плотности i -ого элемента в холостой пробе (контрольном растворе № 1), Б, рассчитанное по формуле

$$S_{\text{хол}i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (D_{\text{хол}ij} - \bar{D}_{\text{хол}i})^2}{n - 1}}. \quad (5)$$

Полученные значения измерений предела обнаружения по п. 12.2 для каждого элемента и способа атомизации должны соответствовать требованиям таблицы 1.

12.3 Используя данные, полученные в п. 12.2 настоящей методики поверки, рассчитать относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений массовой концентрации элементов, S_i , %, при помощи ПО спектрометров или по формуле

$$S_i = \frac{100}{\bar{C}_i} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{n-1}}, \quad (6)$$

где C_{ij} – j -й результат измерений массовой концентрации i -ого элемента в контрольном растворе № 2 или № 3 (в зависимости от способа атомизации пробы), мкг/дм³;

\bar{C}_i – среднеарифметическое результатов измерений массовой концентрации i -ого элемента в контрольном растворе № 2 или № 3 (в зависимости от способа атомизации пробы), мкг/дм³.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений массовой концентрации элементов должны соответствовать требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки спектрометр признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на спектрометры не предусмотрено. Пломбирование спектрометров не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к применению.

13.5 По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, аккредитованное на поверку лицо, проводившее поверку, в случае положительных результатов поверки выдает свидетельство о поверке, оформленное в соответствии с требованиями к содержанию свидетельства о поверке, утвержденными действующими на момент проведения поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений или в случае отрицательных результатов поверки выдает извещение о непригодности к применению средства измерений.

13.6 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком. В сведениях о результатах поверки приводят данные об исполнении спектрометра и использованном способе атомизации.

**Ведущий инженер лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»**



А.С. Засухин

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Процедура приготовления контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов используются стандартные образцы растворов элементов по п. 6 настоящей методики поверки, мерные колбы вместимостью 50 и 100,0 см³ не хуже 2 класса точности по ГОСТ 1770-74, градуированные пипетки вместимостью 1 и 10 см³ не хуже 2 класса по ГОСТ 29227-91, вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, азотная кислота х.ч. по ГОСТ 4461-77.

А.1 Контрольный раствор № 1 представляет собой воду для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005. Контрольные растворы № 2 и № 3 готовят путем последовательного объемного разбавления исходных стандартных образцов растворов элементов.

А.2. Приготовление двухэлементного контрольного раствора меди и кадмия для пламенного способа атомизации пробы

А.2.1 Приготовление промежуточного двухэлементного водного раствора меди и кадмия с массовой концентрацией каждого элемента 10 мг/дм³.

При помощи градуированной пипетки вместимостью 1,0 см³ отбирают по 1,0 см³ от каждого стандартного образца раствора элемента (ГСО 10942-2017, ГСО 11255-2018) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

Действительное значение массовой концентрации меди и кадмия в промежуточном растворе C_i , мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_k}, \quad ((A.1))$$

где C_0 – аттестованное значение массовой концентрации стандартного образца раствора элемента (паспорт СО), мг/дм³;

V_0 – объем исходного раствора стандартного образца см³;

V_k – объем приготовленного раствора (колбы), см³.

А.2.2 Контрольный раствор № 2 представляет собой двухэлементный водный раствор меди и кадмия с массовой концентрацией каждого элемента 1000 мкг/дм³.

Для приготовления контрольного раствора № 2 при помощи градуированной пипетки 10 см³ отбирают 10 см³ промежуточного двухэлементного раствора меди и кадмия (по п. А.2.1) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

Действительное значение массовой концентрации меди и кадмия в контрольном растворе № 2, C_i , мкг/дм³ рассчитывают по аналогии с формулой (А.1), используя действительные значения массовой концентрации меди и кадмия в промежуточном растворе по п. А.2.1.

А.3 Приготовление двухэлементного контрольного раствора меди и кадмия для электротермического способа атомизации

А.3.1 Приготовление промежуточного раствора меди и кадмия с массовой концентрацией каждого элемента 100 мкг/дм³.

При помощи градуированной пипетки вместимостью 10 см³ отбирают по 10 см³ от контрольного раствора № 2 и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

Действительное значение массовой концентрации меди и кадмия в промежуточном растворе C_i , мкг/дм³ рассчитывают по аналогии с формулой (А.1), используя для расчета действительные значения массовой концентрации меди и кадмия в контрольном растворе № 2 по п. А.2.2.

А.3.2 Контрольный раствор № 3 представляет собой двухэлементный водный раствор меди и кадмия с концентрацией каждого элемента 1,0 мкг/дм³.

Для приготовления контрольного раствора № 3 при помощи градуированной пипетки 1,0 см³ отбирают 1,0 см³ промежуточного двухэлементного раствора меди и кадмия (по п. А.3.1) и помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. Доводят уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, тщательно перемешивают.

Действительное значение массовой концентрации меди и кадмия в контрольном растворе № 3 C_i , мкг/дм³ рассчитывают по аналогии с формулой (А.1), используя для расчета действительные значения массовой концентрации меди и кадмия в промежуточном растворе по п. А.3.1.

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов не превышает 2 %.

Примечание – Допускается приготовление контрольных растворов № 2 и № 3 путем последовательного объемного разбавления исходных стандартных образцов растворов элементов водой по ГОСТ Р 52501-2005, используя иной шаг разбавления.