

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)**

СОГЛАСОВАНО

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ «ВНИИМС»**

А.Е. Коломин

2023 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

**СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ
МОДЕЛИ АА-6200, АА-6800, АА-6300, АА-7000**

**Методика поверки
МП 205-32-2023**

**г. Москва
2023 г.**

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на спектрофотометры атомно-абсорбционные модели АА-6200, АА-6800, АА-6300, АА-7000 (далее – спектрофотометры), изготовленные фирмой "Shimadzu Corporation", Япония, и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Прослеживаемость поверяемого СИ реализуется посредством применения ГСО:

- к единице массовой (молярной) концентрации в соответствии с государственной поверочной схемой для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 176-2019.

При определении метрологических характеристик поверяемого средства измерений используется метод косвенных измерений.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики по-верки	Проведение операции при	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	7	Да	Да
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8	Да	Да ¹⁾
Проверка программного обеспечения средства измерений	9	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям:	10		
- определение предела обнаружения:	10.1	Да	Да ¹⁾
- в режиме пламенной атомизации	10.1.3	Да	Да
- в режиме электротермической атомизации	10.1.4	Да	Да
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала:	10.2	Да	Да ¹⁾
- в режиме пламенной атомизации	10.2.1	Да	Да ¹⁾
- в режиме электротермической атомизации	10.2.2	Да	Да ¹⁾
- определение показателей точности	10.3	Да	Да ²⁾
- подтверждение соответствия спектрофотометра метрологическим требованиям	10.4	Да	Да ²⁾
Оформление результатов поверки	11	Да	Да

Примечания:

¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

2.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшее выполнение поверки прекращают.

2.3 Проверка по меньшему числу контрольных элементов и/или для одного типа атомизатора (для модели с двумя атомизаторами) в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, утвержденным приказом Министерства промышленности и торговли РФ № 2510 от 31.07.2020 г. «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» не предусмотрена.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдаются следующие условия:

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| - температура окружающего воздуха, °C | от +18 до +28 |
| - относительная влажность воздуха, % | до 70 |
| - атмосферное давление, кПа | от 84 до 106 |

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению поверки допускаются поверители средств измерений в соответствии с областью аккредитации организации, аккредитованной в национальной системе аккредитации на проведение поверки средств измерений согласно законодательству Российской Федерации об аккредитации, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомленные с эксплуатационными документами.

4.2 Для получения экспериментальных данных допускается участие сервис-инженера или оператора, обслуживающего средство измерений.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
3, 8, 10	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 °C до +30 °C с абсолютной погрешностью не более ±1 °C Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне измерений от 20 % до 85 % с абсолютной погрешностью не более ±3 % Средства измерений атмосферного давления в диапазоне измерений от 84,0 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более ±3 кПа	Прибор комбинированный Testo мод. 608-H1 (рег. № 53505-13) Барометр-анероид БАММ-1 (рег. № 5738-76)
Стандартные образцы, средства измерений, мерная посуда, вспомогательные средства, реагенты и материалы для приготовления контрольных растворов и проведения измерений		
10	Контрольные растворы ионов меди и марганца с массовой концентрацией, указанной в таблицах А.1 и А.2 Колбы мерные наливные 2-100-2, ГОСТ 1770-74. Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, ГОСТ 29227-91.	Контрольные растворы, приготовленные из ГСО 7255-96 и ГСО 7875-2000 по методике, приведенной в приложении А

5.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений, применяемые для поверки, должны быть утвержденного типа, поверены и соответствовать требованиям методики поверки. Стандартные образцы, используемые при поверке, должны быть утвержденного типа, соответствовать требованиям методики поверки и иметь действующие паспорта.

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки выполняют требования безопасности, изложенные в РЭ спектрофотометра.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При внешнем осмотре устанавливают

- соответствие комплектности поверяемого спектрофотометра требованиям эксплуатационной документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- отсутствие видимых механических повреждений, влияющих на работоспособность спектрофотометра.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

8.1.1 Готовят контрольные растворы. Методика приготовления контрольных растворов приведена в приложении А.

8.1.2 Перед проведением поверки спектрофотометр готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.1.3 Опробование спектрофотометра проводится в автоматическом режиме посредством прохождения инициализации. Результаты опробования считают положительными, если пройдены все пункты инициализации.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Для определения идентификационных данных программного обеспечения (далее - ПО) запускают ПО спектрофотометра WizAArd (запуском исполняемого файла в папке, в которой установлено программное обеспечение, или запуском с помощью ярлыка WizAArd на рабочем столе ОС (рисунок 1).



WizAArd

Рисунок 1 - Ярлык WizAArd на рабочем столе

Примечание - С помощью ярлыка WizAArd на рабочем столе ОС ПО спектрофотометра WizAArd запускается в пункте Operation – Measurement (рисунок 2).

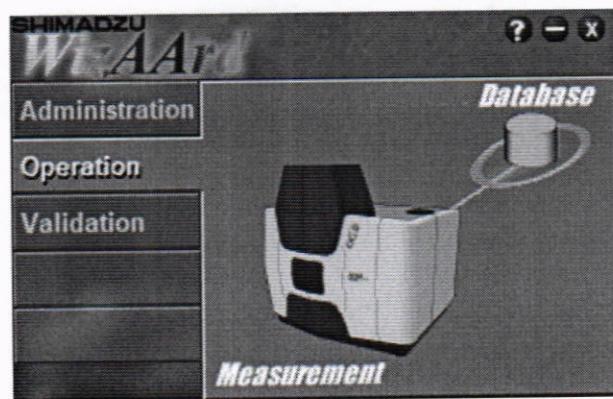


Рисунок 2 - Запуск ПО спектрофотометра WizAArd через Ярлык WizAArd

После запуска программы (необходимо ввести логин и пароль), номер версии программного обеспечения доступен для просмотра через следующие пункты меню окна программы: [Help/Помощь] – [About WizAArd/О программе WizAArd] (рисунок 3).

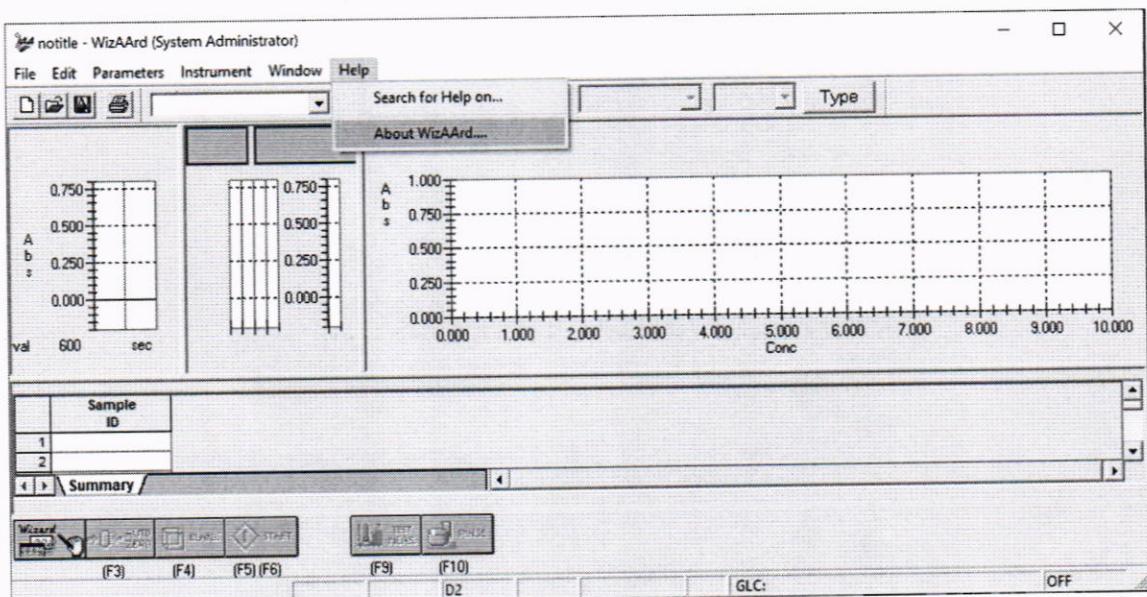


Рисунок 3 - Пункты меню для отображения идентификационных данных ПО WizAArd

В открывшемся окне высвечивается наименование и номер версии ПО (рисунок 4).

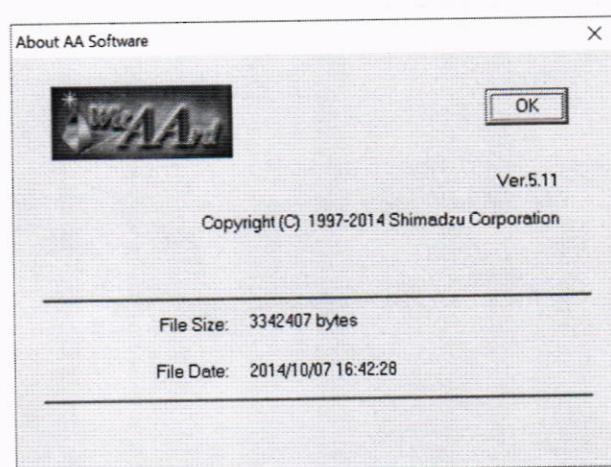


Рисунок 4 - Номер версии ПО

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение		
	WizAArd для моделей АА-6800/6200	WizAArd для модели АА-6300	WizAArd для модели АА-7000
Идентификационное наименование ПО	Setup.exe	Setup.exe	Setup.exe
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	2.40	4.20	5.10
Цифровой идентификатор ПО	-	-	-

9.2 Результаты операции поверки считают положительными, если идентификационные данные ПО соответствуют приведенным в таблице 3.

10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Определение предела обнаружения

10.1.1 Определяют уровень флюктуационных шумов нулевого сигнала (N), используя фоновый раствор. В качестве фонового раствора применяют воду для лабораторного анализа или 0,1 М раствор азотной кислоты. Проводят не менее 6 измерений оптической плотности при введении фонового раствора. Уровень флюктуационных шумов (N) принимают равным среднему квадратическому отклонению (S) результатов измерений абсорбции фонового раствора, которое рассчитывается с помощью программного обеспечения или по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_{i,0} - \bar{X}_0)^2}{(n-1)}}, \quad (1)$$

где $X_{i,0}$, \bar{X}_0 - i-тое и среднее арифметическое значение абсорбции при введении фонового раствора.

10.1.2 Предел обнаружения (C_n) принимают равным значению массовой концентрации, в три раза превышающей уровень шума. Предел обнаружения рассчитывают с помощью программного обеспечения или по формуле

$$C_n = \frac{3N \cdot C_i}{\bar{X}}, \quad (2)$$

где \bar{X} - среднее значение абсорбции при введении контрольного раствора;

C_i - массовая концентрация i-ого контрольного компонента в контрольном растворе.

10.1.3 Определение предела обнаружения спектрофотометра в режиме пламенной атомизации

10.1.3.1 Определение предела обнаружения спектрофотометра по меди проводят при следующих условиях:

Длина волны	324,8 нм
Спектральная ширина щели монохроматора	0,5 нм
	(0,7 нм для моделей АА-6200, АА-6300, АА-7000)
Время предварительного распыления	5 с
Время интегрирования	5 с
Тип пламени ацетилен-воздух, массовая концентрация меди в растворе (C_1) 0,04 мг/дм ³ (контрольный раствор № 4, приложение А, таблица А.1)	

Перед проведением измерений абсорбции контрольного раствора № 4 проводят измерения в соответствии с 10.1.1 и рассчитывают предел обнаружения (C_n , мкг/дм³) в соответствии с 10.1.2.

10.1.4 Определение предела обнаружения спектрофотометра в режиме электротермической атомизации

10.1.4.1 Определение предела обнаружения спектрофотометра по марганцу проводят при следующих условиях:

Длина волны	279,5 нм
Спектральная ширина щели монохроматора	0,2 нм
Объем дозирования	20 мкл
Скорость дозирования	10 мкл/с

Перед проведением измерений абсорбции контрольного раствора № 3 (приложения А, таблица А.2) с массовой концентрацией марганца 0,001 мг/дм³ проводят измерения в соответствии с 10.1.1 с использованием фонового раствора № 2. Затем помещают графитовую кювету с пиропокрытием в электротермический атомизатор. Проводят измерения абсорбции контрольного раствора марганца не менее 6 раз и рассчитывают её среднее арифметическое значение (X). Предел обнаружения (C_n) принимают равным значению массовой концентрации, в три раза превышающей уровень шума (N) и рассчитывают по формуле (2).

10.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

10.2.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала в режиме пламенной атомизации

Измерения проводят с помощью контрольных растворов с массовой концентрацией меди 4 мг/дм³ (для модели AA-6200) и 2 мг/дм³ (для моделей AA-6300, AA-6800 и AA-7000).

Условия измерений задают в соответствии с 10.1.3.1 настоящей методики поверки. Проводят не менее 6 измерений абсорбции соответствующего контрольного раствора.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают с помощью программного обеспечения или по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где n - количество измерений;

X_i - i-тое значение абсорбции;

\bar{X} - среднее арифметическое значение абсорбции при введении контрольного раствора.

10.2.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала в режиме электротермической атомизации

Измерения проводят с использованием контрольного раствора с массовой концентрацией марганца 0,001 мг/дм³.

Условия измерений задают в соответствии с 10.1.4.1 настоящей методики поверки.

Контрольный раствор вводят в прибор не менее 6 раз, измеряют значения абсорбции и с помощью программного обеспечения прибора вычисляют значение относительного среднего квадратического отклонения в соответствии с формулой (3).

10.3 Определение показателей точности результатов измерений

При проведении периодической поверки а, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в методике измерений.

10.4 Подтверждение соответствия спектрофотометра метрологическим требованиям

Спектрофотометр соответствует метрологическим требованиям, если полученные значения пределов обнаружения и относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала не превышают значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

Наименование характеристики	Значение			
	АА-6200	АА-6800	АА-6300	АА-7000
Предел обнаружения, мг/дм ³ :				
- в режиме пламенной атомизации		0,01		
- в режиме электротермической атомизации		0,01	0,00005	
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала в режиме пламенной атомизации, %		2		
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала в режиме электротермической атомизации, %	7		2,5	

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Результаты поверки спектрофотометра заносят в протокол произвольной формы.

11.2 Результаты поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФОЕИ). При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

11.3 На спектрофотометр, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности с указанием причин по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

11.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении).

Начальник отдела ФГБУ "ВНИИМС"

С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГБУ "ВНИИМС", к.х.н.

О.Л. Рутенберг

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

A.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

A.1.1 ГСО 7255-96 состава раствора ионов меди, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1%.

A.1.2 ГСО 7875-2000 состава раствора ионов марганца, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при Р=0,95 не более ±1%.

A.1.3 Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74.

A.1.4 Пипетки градуированные вместимостью 1-2-2-1, 1-2-2-10, 1-2-2-25, ГОСТ 29227-91.

A.1.5 Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501-2005.

A.1.6 Кислота азотная ОСЧ, ГОСТ 11125-84.

A.1.7 Дистиллированная вода, ГОСТ Р 58144-2018.

A.2 ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ

A.2.1 Новую или загрязненную посуду промывают раствором СМС, затем водопроводной водой, а после ополаскивают дистиллированной водой. Непосредственно перед использованием посуду промывают раствором азотной кислотой с концентрацией 1 моль/дм³ (65 см³ азотной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой).

A.2.2 Новую посуду, предназначенную для хранения растворов с массовой концентрацией ионов металлов менее 1 мг/дм³, промывают согласно А.2.1, заполняют раствором подлежащим хранению (таблица А.1), выдерживают не менее 8 часов, сливают раствор и ополаскивают 10 см³ дистиллированной воды.

A.3 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОНОВЫХ РАСТВОРОВ

A.3.1 Приготовление 2M раствора азотной кислоты (фоновый раствор № 1)

128 см³ азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой для лабораторного анализа, перемешивают.

A.3.2 Приготовление 0,1M раствора азотной кислоты (фоновый раствор № 2)

6,5 см³ азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой для лабораторного анализа, перемешивают.

A.4 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

A.4.1 Приготовление контрольных растворов меди

Контрольные растворы меди приготавливают из ГСО 7255-96 состава раствора ионов меди с массовой концентрацией ионов меди 1 г/дм³ и фоновых растворов в соответствии с таблицей А.1.

Таблица А.1

№ раствора	Объем		Массовая концентрация ионов меди, мг/дм ³	Срок хранения раствора
	исходного раствора	фонового раствора		
1	1 см ³ ГСО 7255-96	99 см ³ фонового раствора № 1	10	3 месяца
2	40 см ³ раствора № 1	60 см ³ фонового раствора № 2	4	10 дней

№ раствора	Объем		Массовая концентрация ионов меди, мг/дм ³	Срок хранения раствора
	исходного раствора	фонового раствора		
3	50 см ³ раствора № 2	50 см ³ фонового раствора № 2	2	1 день
4	1 см ³ раствора № 2	99 см ³ фонового раствора № 2	0,04	1 день

A.4.5 Приготовление контрольных растворов марганца

Контрольные растворы марганца приготавливают из ГСО 7875-2000 состава раствора ионов марганца с массовой концентрацией ионов марганца 1 г/дм³ и фоновых растворов в соответствии с таблицей 2.

Таблица А.2

№ раствора	Объем		Массовая концентрация ионов марганца, мг/дм ³	Срок хранения раствора
	исходного раствора	фонового раствора		
1	1 см ³ ГСО 7875-2000	99 см ³ фонового раствора № 1	10	3 месяца
2	1 см ³ раствора № 1	99 см ³ фонового раствора № 2	0,1	1 день
3	1 см ³ раствора № 2	99 см ³ фонового раствора № 2	0,001	1 день