

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



_____ 2023 г.

**«ГСИ. Спектрометры атомно-абсорбционные Спектр-5-4.
Методика поверки»**

МП 54-223-2023

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. **ИСПОЛНИТЕЛИ:** зав. лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Собина А.В., зам. заведующего лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Кузнецова М.Ф.

3 СОГЛАСОВАНА

Директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» 02.10.2023 г.

Содержание

1 Общие положения	4
2 Нормативные ссылки	5
3 Перечень операций поверки.....	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	8
8 Внешний осмотр средства измерений.....	8
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8
10 Проверка программного обеспечения средства измерений.....	9
11 Определение метрологических характеристик	10
12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	11
13 Оформление результатов поверки.....	14
Приложение А (обязательное) Методика приготовления контрольных растворов	15

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-абсорбционные Спектр-5-4 (далее — спектрометры), изготавливаемые АО «Союзцветметавтоматика им. Топчаева В.П.», г. Москва, предназначенные для измерений массовой концентрации химических элементов в растворах.

1.2 Спектрометры подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке. Поверка спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.3 При проведении поверки обеспечивается прослеживаемость измерений:

- 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 в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 148 от 19.02.2021 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» и приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 761 от 17.05.2021 «О внесении изменений в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148»

1.4 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.5 Настоящая методика поверки применяется для поверки спектрометров, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Метрологические характеристики спектрометров Спектр-5-4

Наименование химического элемента	Диапазон измерений массовой концентрации элементов, мг/дм ³	Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации элементов, %	Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (СКО) случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов, %	Характеристическая концентрация (чувствительность), мг/дм ³ , не более	Предел обнаружения, мг/дм ³ , не более
Медь	от 0,20 до 4	±10	5	0,13	0,005
Цинк	от 0,020 до 0,30	±17	5	0,03	0,003
Натрий	от 0,020 до 0,10 включ.	±20	10	-	0,002
	св. 0,10 до 2,0	±10	5		
Ртуть	от 0,0005 до 0,0010 включ.	±24	12	0,0006	0,0002
	св. 0,0010 до 0,005	±10	5		

Таблица 2 – Относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала

Наименование характеристики	Значение характеристики
Относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала, %, не более	5

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы и нормативные правовые акты:

ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.091—2012 Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования.

Приказ Росстандарта № 148 от 19.02.2021 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 761 от 17.05.2021 «О внесении изменений в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148».

Примечание — При пользовании настоящей методикой поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января года проведения поверки и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в году проведения поверки.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Перечень операций поверки

3.1 При проведении поверки спектрометра выполняют операции, указанные в таблице 3.

Таблица 3 — Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки 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

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Проверка программного обеспечения (ПО) средства измерений	Да	Да	10
Определение метрологических характеристик спектрометров:	Да	Да	11
- проверка диапазона измерений массовой концентрации элементов, определение относительной погрешности измерений массовой концентрации элементов, относительного СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов	Да	Да	11.1
- определение относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала	Да	Да	11.2
- определение характеристических концентраций (чувствительности)	Да	Да	11.3
- определение пределов обнаружения	Да	Да	11.3
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Да	Да	12

3.2 При получении отрицательных результатов по одному из пунктов таблицы 2 поверка прекращается, спектрометр признают непригодным к применению.

3.3 В случае конфигурации спектрометра без ртутно-гидридной системы РГС-1-1, проведение соответствующих операций поверки (первичной или периодической) для измерительного канала ртути не проводится.

Для спектрометров со ртутно-гидридной системой РГС-1-1 допускается проведение периодической поверки за исключением измерительного канала ртути с обязательной передачей информации об объеме проведенной поверки в ФИФ ОЕИ.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С.....от плюс 15 до плюс 25;
- относительная влажность воздуха, %от 20 до 70.
- атмосферное давление, кПаот 84 до 106,7.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке спектрометров допускаются специалисты, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и руководством по эксплуатации на спектрометр.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 4.

Таблица 4 — Метрологические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
<p>Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений</p>	<p>Средство измерений температуры, относительной влажности, атмосферного давления с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4. Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности $\pm 2\%$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,3\text{ }^\circ\text{C}$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений атмосферного давления $\pm 0,25\text{ кПа}$.</p>	<p>Термогигрометр ИВА-6А-КП-Д, рег. № 46434-11</p>
<p>Раздел 11 Определение метрологических характеристик</p>	<p>Стандартный образец (СО) состава раствора ионов меди, массовая концентрация ионов меди от 0,95 до 1,05 мг/см³ границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1,0\%$ (P=0,95) СО состава водного раствора ионов цинка, массовая концентрация ионов цинка от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1,0\%$ (P=0,95) СО состава раствора ионов натрия, массовая концентрация ионов натрия от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm 1\%$ (P=0,95) СО состава раствора ионов ртути (II), массовая концентрация ионов ртути от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm 1,0\%$ (P=0,95) Мерная посуда для приготовления контрольных растворов согласно обязательному приложению А.</p>	<p>СО состава раствора ионов меди (ГСО 7764-2000) СО состава водного раствора ионов цинка (ГСО 7837-2000) СО состава раствора ионов натрия (ГСО 7775-2000) СО состава раствора ионов ртути (II) (ГСО 7879-2001) Колбы 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770—74;</p>

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Дистиллированная вода или вода для лабораторного анализа	Пипетки 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, ГОСТ 29169—91; Стаканы В-1-50ТС, ГОСТ 25336-82 Дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018 или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501-2005
Примечание – Допускается использовать при поверке другие стандартные образцы утвержденных типов, средства измерений утвержденных типов и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.2.091, а также требования, предусмотренные эксплуатационной документацией на поверяемый спектрометр.

7.2 Лица, допущенные к работе, проходят проверку знаний техники безопасности в установленном порядке.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре необходимо установить:

- соответствие поверяемого спектрометра сведениям, приведенным в описании типа, соответствие поверяемого спектрометра сведениям, установленным в эксплуатационной документации (ЭД);
- отсутствие видимых повреждений поверяемого спектрометра;
- наличие на лицевых панелях и/или маркировочных табличках блоков спектрометра обозначений, заводских номеров и товарного знака изготовителя, обозначений органов управления, соединительных разъемов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Перед проведением поверки проводят опробование спектрометра путём включения и выполнения операций в соответствии с эксплуатационной документацией.

9.1.1 Проводят подготовку контрольных растворов на основе стандартных образцов в соответствии с Приложением А.

9.1.2 Непосредственно перед проверкой по 9.2 и определением характеристик по 11.1 проводят контроль условий поверки.

9.2 Проводят градуировку согласно приложению Б к руководству по эксплуатации. Рекомендованные контрольные растворы указаны в Приложении А.

9.3 Проводят опробование спектрометра и проверку работы корректора фона.

Включают компьютер и прибор. Выбирают элемент медь, режим с КФ: ток 1-го канала - 25 мА, ток 2-го канала - 300 мА. Прогрев лампы 15-20 минут.

Изменяя напряжение $U_{фз}$, устанавливают индикатор «Сигнал» в положение 80 %.

Проводят автоуравнивание и устанавливают индикатор «Отношение» в зелёную зону.

Входят в режим «Настройка». Устанавливают время наблюдения 5 минут, шкалу 5 % ($D = 20$ мВ).

Кликнув правой клавишей мыши, выбирают из появившегося меню строку «Корректор фона». В появившемся окне «Тест коррекции фона» выбирают «Измерить».

Прибор автоматически проводит проверку учёта коррекции фона, измеряя поглощение при уровнях сигнала от 80 % до 40 % с шагом примерно 10 %.

Результаты операции поверки считаются положительными, если полученный результат dW не более 0,2 % (1 мВ).

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

Для получения информации о версии ПО Спектр-5-4 запускают программу двойным нажатием на ярлык на рабочем столе, в главном меню выбирают пункт «О программе» (рисунок 1)

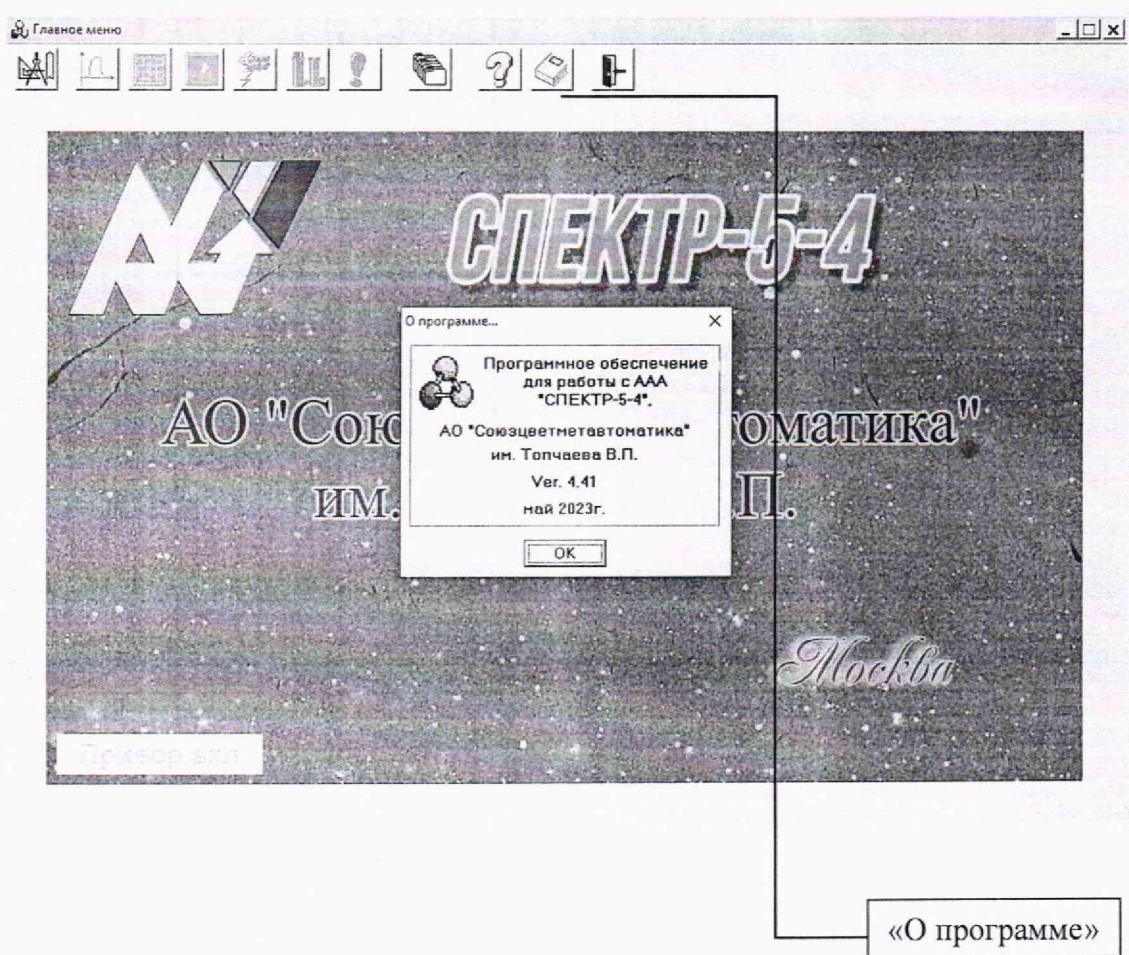


Рисунок 1 – Информация «О программе» из ПО Спектр-5-4

Идентификационное наименование должно соответствовать указанному в таблице 5, номер версии ПО должен быть не ниже указанного в таблице 5.

Таблица 5 — Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Спектр-5-4
Номер версии (идентификационный номер ПО)	не ниже 4.41
Цифровой идентификатор ПО	-

11 Определение метрологических характеристик

11.1 Проверка диапазона измерений массовой концентрации элементов, определение относительной погрешности измерений массовой концентрации элементов, относительного СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов

Для проверки диапазона измерений массовой концентрации элементов, определения относительной погрешности измерений массовой концентрации элементов, относительного СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов, в соответствии с руководством по эксплуатации строят калибровочную характеристику с использованием контрольных растворов, приготовленных по приложению А. При необходимости допустимо разбить градуировочный график на части для низких и высоких концентраций при условии включения не менее 3 точек в график.

Проводят по пять измерений на каждом контрольном растворе.

Длины волн для соответствующих элементов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Длины волн, на которых проводятся измерения

Элемент	Длина волны, нм
Медь	324,8
Цинк	213,9
Натрий	589,0
Ртуть	253,7

11.2 Определение относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала

Определение относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала проводят с использованием растворов, приготовленных в соответствии с приложением А. Концентрации растворов указаны в таблице 7.

На длине волны каждого элемента, используемого для поверки, проводят пять измерений выходного сигнала для раствора, указанного в таблице 7.

Таблица 7 – Концентрации растворов для определения относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала

Элемент	Массовая концентрация, мг/дм ³
Медь	1
Цинк	0,1
Натрий	0,2
Ртуть	0,002

11.3 Определение характеристических концентраций (чувствительности).

Определение характеристических концентраций проводят с использованием растворов, приготовленных в соответствии с приложением А для меди, цинка и ртути. Концентрации растворов указаны в таблице 6.

На длине волны каждого элемента, используемого для поверки, проводят 5 измерений выходного сигнала для фоновых растворов (дистиллированной воды для меди и цинка и фоновых растворов, приготовленных в соответствии с приложением А, для ртути).

На длине волны каждого элемента, используемого для поверки, проводят пять измерений выходного сигнала для раствора, указанного в таблице 7.

11.4 Определение пределов обнаружения

На длине волны каждого элемента, используемого для проверки, проводят не менее 10 измерений массовой концентрации элемента в фоновом растворе (дистиллированная вода для меди, цинка, натрия и фоновый раствор, приготовленный в соответствии с приложением А, для ртути).

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Проверка критериев соответствия диапазона измерений массовой концентрации элементов, относительной погрешности измерений массовой концентрации элементов, относительного СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов

12.1.1 Диапазоны измерений массовой концентрации элементов должны соответствовать указанным в таблице 1.

12.1.2 Для значений массовой концентрации элементов, полученных в серии измерений по 11.1 рассчитывают среднее арифметическое значение по формуле

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

где X_{ij} - i -ое измеренное значение массовой концентрации ионов определяемого элемента в j -м растворе, мг/дм³;

n - количество измерений.

Рассчитывают значение относительного СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов

$$S_{\bar{X}j} = \frac{100}{\bar{X}_j} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}. \quad (2)$$

Относительное СКО случайной составляющей погрешности измерений массовой концентрации элементов не должно превышать значений, указанных в таблице 1.

Проводят оценку систематической составляющей погрешности.

Для растворов, приготовленных непосредственно из СО растворов ионов, за оценку систематической составляющей относительной погрешности принимают значение, рассчитываемое по формуле

$$\theta_{\Sigma j} = \pm 1,1 \sqrt{\delta_{CO}^2 + \left(\frac{|\bar{X}_j - X_{аттj}|}{X_{аттj}} \cdot 100 \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{к1j}}{V_{к1j}} \cdot 100 \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{ал1j}}{V_{ал1j}} \cdot 100 \right)^2} \quad (3)$$

где $X_{аттj}$ - значение массовой концентрации ионов определяемого элемента в растворе, рассчитанное по формуле А.1, мг/дм³;

δ_{CO} - относительная погрешность аттестованного значения СО, %;

$\Delta_{к1j}$ - абсолютная погрешность от номинальной вместимости мерной колбы, см³;

$V_{к1j}$ - вместимость мерной колбы, см³;

$\Delta_{ал1j}$ - абсолютная погрешность от номинальной вместимости пипетки, см³;

$V_{ал1j}$ - вместимость пипетки, см³.

Для растворов, приготовленных двойным разбавлением с использованием одной пипетки с одной отметкой, за оценку систематической составляющей относительной погрешности принимают значение, рассчитываемое по формуле

$$\theta_{\Sigma j} = \pm 1,1 \sqrt{\delta_{CO}^2 + \left(\frac{|\bar{X}_j - X_{\text{арт}j}|}{X_{\text{арт}j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 1j}}{V_{\kappa 1j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{al1j}}{V_{al1j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{al2j}}{V_{al2j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 2j}}{V_{\kappa 2j}} \cdot 100\right)^2} \quad (4)$$

где Δ_{al2j} – абсолютная погрешность от номинальной вместимости пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

V_{al2j} – вместимость пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

$\Delta_{\kappa 2j}$ – абсолютная погрешность от номинальной вместимости мерной колбы, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

$V_{\kappa 2j}$ – вместимость мерной колбы, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³.

Для растворов, приготовленных двойным разбавлением с использованием двух пипеток с одной отметкой, за оценку систематической составляющей относительной погрешности принимают значение, рассчитываемое по формуле

$$\theta_{\Sigma j} = \pm 1,1 \sqrt{\delta_{CO}^2 + \left(\frac{|\bar{X}_j - X_{\text{арт}j}|}{X_{\text{арт}j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 1j}}{V_{\kappa 1j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{al1j}}{V_{al1j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{al3j}}{V_{al3j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{al4j}}{V_{al4j}} \cdot 100\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 2j}}{V_{\kappa 2j}} \cdot 100\right)^2} \quad (5)$$

где Δ_{al3j} – абсолютная погрешность от номинальной вместимости первой пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

где Δ_{al4j} – абсолютная погрешность от номинальной вместимости второй пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

V_{al3j} – вместимость первой пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

V_{al4j} – вместимость второй пипетки, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

$\Delta_{\kappa 2j}$ – абсолютная погрешность от номинальной вместимости мерной колбы, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³;

$V_{\kappa 2j}$ – вместимость мерной колбы, используемой для приготовления раствора при втором разбавлении, см³.

Относительную погрешность измерений массовой концентрации ионов определяемого элемента вычисляют по формуле

$$\delta_j = \pm K_j \cdot S_{\Sigma j}, \quad (6)$$

где K_j – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности;

Суммарное среднее квадратическое отклонение $S_{\Sigma j}$ оценки измеряемой величины вычисляют по формуле

$$S_{\Sigma j} = \sqrt{\frac{\Theta_{\Sigma j}^2}{3} + S_{\bar{X}_j}^2}. \quad (7)$$

Коэффициент K_j для подстановки в формулу (6) определяют по формуле

$$K_j = \frac{t \cdot S_{\bar{x}_j} + \Theta_{\Sigma_j}}{S_{\bar{x}_j} + \sqrt{\frac{\Theta_{\Sigma_j}^2}{3}}}, \quad (8)$$

где t – коэффициент Стьюдента, который при доверительной вероятности $P = 0,95$ в зависимости от числа измерений n находят по таблице, приведенной в ГОСТ Р 8.736-2011 ($t = 2,776$ при $n = 5$, $P = 0,95$).

Относительная погрешность измерений массовой концентрации элементов должна находиться в интервалах, указанных в таблице 1.

12.2 Проверка критериев соответствия относительного СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала

По результатам измерений, полученным по 11.2, рассчитывают относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_{ij} - \bar{D}_j)^2}{n-1}}, \quad (9)$$

$$S_{oj} = \frac{S_j}{D_j} \cdot 100, \quad (10)$$

где D_{ij} – i -тое значение выходного сигнала для j -го раствора, мБ (%);

\bar{D}_j – среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала для j -го раствора, мБ (%).

Относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении выходного сигнала не должно превышать 5 %.

12.3 Проверка критериев соответствия характеристических концентраций (чувствительности)

По результатам измерений, полученным по 11.3, рассчитывают значение характеристической концентрации (чувствительности) по формуле

$$C_j = \frac{4,4 \cdot C_{Aj}}{D_j - \bar{D}_{wj}}, \quad (11)$$

где C_{Aj} – массовая концентрация определяемого элемента в растворе, приготовленном в соответствии с приложением А, мг/дм³;

\bar{D}_j – среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности атомного пара раствора с массовой концентрацией C_A , мБ;

\bar{D}_{wj} – среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности атомного пара дистиллированной воды, мБ;

Полученные значения характеристической концентрации должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.4 Проверка критериев соответствия пределов обнаружения

По результатам измерений, полученным по 11.4, рассчитывают СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении массовой концентрации элемента по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n-1}}, \quad (12)$$

Рассчитывают значение пределов обнаружения по формуле

$$C_{oj} = 3 \cdot S_j. \quad (13)$$

Полученные значения пределов обнаружения должны соответствовать требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки СИ признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на СИ не предусмотрено. Пломбирование СИ не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки СИ признают непригодным к применению.

13.5 По заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, 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. В сведениях о результатах поверки приводят данные о комплектности СИ.

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

А.В. Соби́на

Зам. зав. лабораторией УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

М.Ф. Кузнецова

Приложение А
(обязательное)
Методика приготовления контрольных растворов

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 Стандартные образцы (СО) согласно Таблице 3.

А.1.2 Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-2, 1-2-5, 1-2-10 ГОСТ 29169-91.

А.1.3 Стаканы В-1-50ТС, ГОСТ 25336-82.

А.1.4 Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 ГОСТ 1770-74

А.1.5 Дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018 или вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501-2005 (далее по тексту – дистиллированная вода).

А.1.6 Кислота азотная (рекомендуемая плотность 1,37 г/см³), ос.ч. 27-4, по ГОСТ 11125-84.

А.1.7 Калий двухромовокислый (K₂Cr₂O₇), х.ч. по ГОСТ 4220-75.

А.1.8 Ареометры общего назначения АОИ-1 (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 9298-06).

А.1.9 Весы лабораторные электронные АТЛ мод АТЛ-2200d2-I (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 36268-07).

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ МЕДИ (II)

Растворы ионов меди (II) готовят из ГСО 7764-2000. Аликвоту исходного раствора в соответствии с таблицей А.1 переносят в мерную колбу в соответствии с таблицей А.1. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают.

При приготовлении растворов температура окружающей среды должна быть (20±2) °С.

Таблица А.1

Индекс раствора	Массовая концентрация ионов меди (II) в растворе, мг/дм ³	Исходный раствор	Объем аликвоты исходного раствора, V _{ал} , см ³	Вместимость мерной колбы по ГОСТ 1770-74, V _к , см ³
Раствор 1*	50	ГСО 7764-2000	5	100
Раствор 2	4	Раствор 1	4	50
Раствор 3	1,0	Раствор 1	2	100
Раствор 4	0,20	Раствор 1	1	250

* Раствор является вспомогательным, при проведении поверки не используется.

А.3 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ ЦИНКА

Растворы ионов цинка готовят из ГСО 7837-2000.

Аликвоту исходного раствора в соответствии с таблицей А.2 переносят в мерную колбу в соответствии с таблицей А.2. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают.

При приготовлении растворов температура окружающей среды должна быть (20±2) °С.

Таблица А.2

Индекс раство- ра	Массовая кон- центрация ионов цинка в раство- ре, мг/дм ³	Исходный рас- твор	Объем аликвоты исходного рас- твора, V _{ал} , см ³	Вместимость мерной колбы по ГОСТ 1770-74, V _к , см ³
Раствор 1*	10	ГСО 7837-2000	1	100
Раствор 2	0,30	Раствор 1	3	100
Раствор 3	0,10	Раствор 1	1	100
Раствор 4	0,05	Раствор 1	1	200
Раствор 5	0,020	Раствор 1	1	500

* Раствор является вспомогательным, при проведении поверки не используется.

А.4 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ НАТРИЯ

Растворы ионов натрия готовят из ГСО 7775-2000.

Аликвоту исходного раствора в соответствии с таблицей А.3 переносят в мерную колбу в соответствии с таблицей А.3. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают.

При приготовлении растворов температура окружающей среды должна быть (20±2) °С.

Таблица А.3

Индекс раство- ра	Массовая кон- центрация ионов натрия в раство- ре, мг/дм ³	Исходный рас- твор	Объем аликвоты исходного рас- твора, V _{ал} , см ³	Вместимость мерной колбы по ГОСТ 1770-74, V _к , см ³
Раствор 1*	20	ГСО 7775-2000	5	250
Раствор 2	2,0	Раствор 1	10	100
Раствор 3*	1,0	Раствор 1	5	100
Раствор 4	0,20	Раствор 1	1	100
Раствор 5	0,10	Раствор 2	5	100
Раствор 6	0,020	Раствор 2	2	200

* Раствор является вспомогательным, при проведении поверки не используется.

А.5 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ РТУТИ

Приготовление фонового раствора.

4,0 г двуххромовокислого калия K₂Cr₂O₇ растворить в (45±5) см³ дистиллированной воды, затем довести объём раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Отобрать 50 см³ концентрированной азотной кислоты и 5 см³ полученного раствора K₂Cr₂O₇ и довести объём до 1000 см³ дистиллированной водой. Раствор может храниться в темной посуде до 6 месяцев.

Растворы ионов ртути готовят из ГСО 7879-2001.

Аликвоту исходного раствора в соответствии с таблицей А.4 переносят в мерную колбу в соответствии с таблицей А.4. Объем раствора в колбе доводят до метки фоновым раствором. Раствор перемешивают.

При приготовлении растворов температура окружающей среды должна быть (20±2) °С.

Таблица А.4

Индекс раствора	Массовая концентрация ионов ртути в растворе, мг/дм ³	Исходный раствор	Объем аликвоты исходного раствора, V _{ал} , см ³	Вместимость мерной колбы по ГОСТ 1770-74, V _к , см ³
Раствор 1*	10	ГСО 7879-2001	1	100
Раствор 2*	0,10	Раствор 1	1	100
Раствор 3	0,005	Раствор 2	5	100
Раствор 4	0,0020	Раствор 2	2	100
Раствор 5	0,0010	Раствор 2	1	100
Раствор 6	0,0005	Раствор 2	1	200

* Раствор является вспомогательным, при проведении поверки не используется.

А.6 РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ЭЛЕМЕНТА В РАСТВОРАХ

Значение массовой концентрации ионов определяемого элемента в растворах, приготовленных в соответствии с таблицами А.1 – А.4, $X_{амм}$, мг/дм³, в зависимости от аттестованного значения СО, указанного в паспорте, рассчитывают по формуле

$$X_{амм} = \frac{C_{исх} \cdot V_{ал}}{V_{к}}, \quad (А.1)$$

где $C_{исх}$ – массовая концентрация ионов определяемого элемента в исходном растворе, указанном в таблицах А.1 – А.4, мг/дм³.