

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Заместитель генерального директора
Е.П. Крицков
Доверенность № 54/2021
от 24.12.2021



А.Н. Пронин

10 октября 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Спектрометры атомно-абсорбционные

AVRORA

Методика поверки

МП-242-2561-2023

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений



А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений



М.А. Мешалкин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Перечень операций поверки	4
3. Требования к условиям проведения поверки	4
4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку	4
5. Метрологические и технические требования к средствам поверки	5
6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки	6
7. Внешний осмотр	6
8. Подготовка к поверке и опробование	7
9. Проверка программного обеспечения	7
10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	8
11. Оформление результатов поверки	11
ПРИЛОЖЕНИЕ А	12
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	14

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-абсорбционные AVRORA модификаций AA-1800E, AA-1800C, AA-1800H, AA-1800EL, AA-1800S, AA-1800DL, AA-1800F (далее – спектрометры), и устанавливает методы и средства их поверки.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого спектрометра к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации на спектрометрах методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации по ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»:

ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов;

ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

ГЭТ 196-2023 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямое измерение поверяемым средством величины, функционально связанной с величиной, воспроизводимой стандартным образцом.

Методикой поверки предусмотрена возможность проведения периодической поверки для меньшего числа измеряемых величин при использовании спектрометра с меньшим количеством атомизаторов (пламенным или электротермическим) и наличием (отсутствием) гидридной приставки.

2. Перечень операций поверки

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	Первичной поверке	Периодической поверке	
1	2	3	4
Внешний осмотр	да	да	п. 7
Подготовка к поверке и опробование	да	да	п. 8
Контроль условий поверки	да	да	п. 8
Проверка соответствия программного обеспечения	да	да	п. 9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям:			п.10
-определение характеристических концентраций и относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	п. 10.1
-определение пределов обнаружения	да	да	п. 10.2
-подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	да	да	п. 10.3

3. Требования к условиям проведения поверки

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие климатические условия:

- температура окружающего воздуха, °С от + 17 до + 28;
- относительная влажность воздуха, % не более 75.

3.2. При проведении поверки не допускаются механические воздействия на спектрометр и отклонения от рабочего положения, а также не допускается наличие пыли и паров агрессивных веществ, вызывающих коррозию.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1. К проведению поверки допускаются лица, изучившие методику поверки средств измерений, руководство по эксплуатации спектрометров, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке и имеющие навыки работы со средствами измерений, основанными на спектроскопических методах.

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1. При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки.

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимым для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры и относительной влажности окружающего воздуха с диапазонами измерений, охватывающими условия поверки по п. 3 и абсолютной погрешностью измерения температуры не более $\pm 1,0$ °С и абсолютной погрешностью измерения относительной влажности не более $\pm 5,0$ %.	Прибор комбинированный Testo 608-N1 (регистрационный номер в ФИФ № 53505-13).

Продолжение таблицы 2

1	2	3
<p>п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям</p>	<p>Стандартные образцы состава растворов ионов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - меди -свинца -цинка -кадмия - ртути <p>Интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов - от 0,95 до 1,05 г/дм³, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 не более ±2%.</p>	<p>СО состава водных растворов ионов меди (комплект № 3К) ГСО 7998-93/8000-93; СО состава водных растворов ионов свинца (комплект № 2К) ГСО 7012-93/7014-93; СО состава раствора ионов цинка (комплект 15К) ГСО 7446-98; СО состава раствора ионов кадмия ГСО 7472-98; СО состава водных растворов ионов ртути (комплект № 9К) ГСО 8004-93/8006-93.</p>
	<p>Кондуктометр (диапазон измерений не уже чем от 0,1 до 100 мСм/м, относительная погрешность не более ±1,0 %).</p>	<p>Кондуктометр лабораторный, мод. КЛ-С-1А (регистрационный номер в ФИФ № 46635-11).</p>
	<p>Вода для лабораторного анализа с удельной электропроводностью не более 0,1 мСм/м Колбы мерные вместимостью 100,00 см³ не хуже второго класса точности по ГОСТ 1770-74. Пипетки градуированные вместимостью 0,5; 1,0; 5,0 см³ не хуже второго класса точности по ГОСТ 29227-91.</p>	

- 5.2. Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь актуальную запись о поверке в ФИФ по ОЕИ, а стандартные образцы иметь действующие паспорта.
- 5.3. Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого средства измерений с точностью, необходимой для подтверждения его метрологических характеристик (в том числе и многоэлементных стандартных образцов состава).
- 5.4. В качестве холостой пробы и при приготовлении контрольных растворов (в качестве растворителя) используется вода для лабораторного анализа с удельной электропроводностью не более 0,1 мСм/м.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

- 6.1. При проведении поверки спектрометров должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда и Социальной защиты России от 15.12.2020 №903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0-75, а также требования руководства по эксплуатации спектрометров.

7. Внешний осмотр

- 7.1. При внешнем осмотре устанавливают соответствие спектрометров следующим требованиям:
- отсутствие видимых дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки;
 - исправность органов управления;

- соответствие внешнего вида спектрометра сведениям, приведённым в описании типа;
 - четкость обозначений и маркировки.
- 7.2. Спектрометры считают выдержавшими внешний осмотр, если они соответствуют указанным выше требованиям.
- 7.3. В случае, если при внешнем осмотре спектрометра выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

8. Подготовка к поверке и опробование

8.1. Подготовка к поверке

- 8.1.1. Перед проведением поверки следует изучить руководство по эксплуатации спектрометра (далее – РЭ) и настоящую методику поверки, провести контроль соответствия условий поверки требованиям раздела 3, а также обеспечить выполнение требований техники безопасности согласно разделу 6 настоящей методики поверки.
- 8.1.2. Подготавливают средства поверки, перечисленные в разделе 5 настоящей методики поверки.
- 8.1.3. Подготавливают поверяемый спектрометр в соответствии с РЭ.
- 8.1.4. Перед проведением процедур по определению метрологических характеристик выдерживают спектрометр не менее 40 минут в условиях, указанных в п. 3 настоящей методики поверки.
- 8.1.5. Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением А к настоящей методике поверки.
- Примечание* - Допускается проведение проверки соответствия программного обеспечения (см. раздел 9), не дожидаясь окончания времени прогрева спектрометра.

8.2. Опробование

- 8.2.1. Опробование спектрометра проводится в автоматическом режиме после включения питания. Результаты опробования считают положительными, если после включения питания спектрометра и после запуска управляющего программного обеспечения открывается главное окно программного обеспечения и отсутствуют сообщения об ошибках.

9. Проверка программного обеспечения

- 9.1. Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения спектрометра (далее по тексту п. 9 – ПО). Идентификационное наименование автономного ПО определяется при запуске автономного ПО. Для получения информации о версии автономного ПО в основном окне ПО необходимо перейти во вкладку Help (Помощь) и открыть окно About (О программе).
- 9.2. Результат проверки считают положительным, если идентификационное наименование ПО соответствует данным, указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений, и, если номер версии ПО соответствует данным, указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений или выше.

10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям

10.1. Определение характеристических концентраций контрольных элементов и относительного СКО выходного сигнала спектрометра.

10.1.1. Характеристические концентрации, пределы обнаружения, относительное СКО выходного сигнала для пламенного и электротермического атомизатора определяют на длинах волн, указанных в таблице 3, для гидридной системы – на длинах волн, указанных в таблице 4, с использованием контрольных растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

Измерения с использованием электротермического атомизатора производят без использования матричного модификатора. Объем дозирования при использовании электротермического атомизатора 20 мкл.

Измерения с использованием гидридной приставки проводятся в реакторном режиме (с ручным дозированием пробы в реактор).

Таблица 3 – Длины волн контрольных элементов (пламенный и электротермический атомизатор)

Наименование элемента	Длина волны, нм
Cu	324,8
Zn	213,9
Cd	228,8

Таблица 4 – Длина волн контрольного элемента (гидридная приставка)

Наименование элемента	Длина волны, нм
Hg	253,7

10.1.2. Определение характеристических концентраций контрольных элементов.

10.1.2.1. Провести по 5 параллельных измерений оптической плотности контрольных растворов и холостой пробы на соответствующих длинах волн.

Характеристическая концентрация рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{хар}} = \frac{0,0044 \times C}{D - D_{\text{хол}}} \quad (1)$$

где: C – массовая концентрация контрольного элемента в растворе, мкг/дм³;

D – среднее арифметическое значение оптической плотности (D) атомного пара контрольного раствора на линии контрольного элемента;

$D_{\text{хол}}$ – среднее арифметическое значение оптической плотности атомного пара холостой пробы на линии контрольного элемента.

10.1.2.2. Определение относительного СКО выходного сигнала.

Относительное СКО рассчитывается по результатам измерений для раствора, для которого производился расчет характеристической концентрации по формуле:

$$S_j = \frac{100}{D} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D - D_i)^2}{n-1}}, \quad \% \quad (2)$$

где: D – среднее арифметическое значение оптической плотности (D) атомного пара контрольного раствора на линии контрольного элемента;

D_i – i -ое значение результата измерений оптической плотности (D) атомного пара контрольного раствора на линии контрольного элемента;

n – число измерений ($n=5$).

10.2. Определение пределов обнаружения

10.2.1. На спектральной линии каждого элемента, используемого для поверки (таблицы 2 и 3), провести 10-и кратное ($n=10$) измерение оптической плотности холостой пробы D_{iw}

10.2.2. Рассчитать среднее арифметическое результатов измерений \bar{D}_w по формуле:

$$\bar{D}_w = \frac{\sum_{i=1}^n D_{iw}}{n} \quad (3)$$

и среднее квадратическое отклонение результата единичного измерения (σ_w) по формуле:

$$\sigma_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_{iw} - \bar{D}_w)^2}{(n-1)}} \quad (4)$$

где: \bar{D}_w - среднее арифметическое значение результатов измерений оптической плотности на линии контрольного элемента,

D_{iw} - результаты i -того измерения оптической плотности на линии контрольного элемента

n - число измерений (не менее 10).

10.2.3. Рассчитать предел обнаружения элемента по формуле:

$$C_{np} = \frac{3 \times \sigma_w \times C_{хар}}{0,0044} \quad (5)$$

где: $C_{хар}$ - характеристическая концентрация.

10.3 Подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям

Спектрометр соответствует метрологическим требованиям, указанным в его описании типа, если полученные значения характеристической концентрации, относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала и пределов обнаружения не превышают значений, указанных в Приложении Б.

11. Оформление результатов поверки

11.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

11.2. Сведения о результатах поверки СИ и информация об объеме проведенной поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации.

11.3. При положительных результатах поверки по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие спектрометра обязательным требованиям к средствам измерений в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации, к которому прилагают протокол поверки. Нанесение знака поверки на спектрометр не предусмотрено.

11.4. При отрицательных результатах поверки спектрометр к применению не допускают, по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Методика приготовления контрольных растворов

1. Для приготовления контрольных растворов, приведенных в таблицах А1, А2 и А3, следует применять следующие стандартные образцы и средства измерений:

- стандартные образцы состава растворов ионов:

- меди (ГСО 7998-93/8000-93);
- свинца (ГСО 7012-93/7014-93);
- цинка (ГСО 8053-94/8055-94);
- кадмия (ГСО 7472-98);
- ртути (ГСО 8004-93/8006-93);

- посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770-74 2 класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 100 см³; 1000 см³;

- пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91 2-го класса точности класса точности, вместимостью 0,5, 1,0, 5,0 см³, либо дозатор пипеточный одноканальный с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более 2 %;

- вода для лабораторного анализа с удельной электропроводностью не более 0,1 мСм/м;

- кондуктометр (диапазон измерений не уже, чем от 0,1 до 100 мСм/м, относительная погрешность не более ±1,0 %).

Допускается применять для приготовления контрольных растворов другие средства измерений и стандартные образцы, позволяющие приготовить контрольные растворы с относительной погрешностью не хуже ±5,0 %.

2 Приготовление контрольных растворов

2.1 Для поверки готовится контрольный раствор с массовой концентрацией элемента, лежащей внутри диапазона, указанного в таблицах А1, А2 и А3. Используя формулу (А.1), стандартный образец разбавляют до массовой концентрации, требуемой для поверки (см. таблицу А1). При помощи градуированной пипетки или дозатора переносят рассчитанный объем стандартного образца в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ (или 1000 см³), доливают до метки водой и перемешивают.

2.2 Действительное значение массовой концентрации иона в растворе (C_1 , мкг/см³) вычисляют по формуле (А.1):

$$C_1 = C_o \cdot \frac{V_o}{V_k}, \quad (\text{А.1})$$

где:

C_o - действительное (паспортное) значение массовой концентрации ионов в стандартном образце (основном растворе) г/см³.

V_o - объем стандартного образца (основного) раствора, использованный для приготовления данного раствора.

V_k - общий объем приготовленного раствора (100 см³ или 1000 см³).

Таблица А1 – Пламенный атомизатор

Элемент	Диапазон массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Cu	от 1000 до 10000
Zn	от 500 до 2500

Таблица А2 – Электротермический атомизатор

Элемент	Диапазон массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Cd	от 1,0 до 10,0

Таблица А3 – Гидридная приставка

Элемент	Диапазон массовой концентрации элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Hg	от 10,0 до 15,0

Относительная погрешность приготовления контрольных растворов не более $\pm 5,0\%$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1 – Метрологические характеристики спектрометров атомно-абсорбционных AVRORA модификаций AA-1800E, AA-1800C, AA-1800H, AA-1800EL, AA-1800S, AA-1800DL, AA-1800F

Наименование характеристики	Значение
Характеристические концентрации (для контрольных элементов), мкг/дм ³ , не более: - с пламенным атомизатором: - Cu - Zn - с электротермическим атомизатором: - Cd - с гидридной приставкой: - Hg	 20 10 0,1 0,5
Предел обнаружения (для контрольных элементов) мкг/дм ³ , не более: - с пламенным атомизатором: - Cu - Zn - с электротермическим атомизатором: - Cd - с гидридной приставкой: - Hg	 30 15 0,5 1,0
Относительное СКО выходного сигнала, %, не более: - с пламенным атомизатором: - Cu - Zn - с электротермическим атомизатором: - Cd - с гидридной приставкой: - Hg	 5,0 1,0 10 5,0