

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ЦЕНТР МЕТРОЛОГИИ СЕРТИФИКАЦИИ КАРТЕСТ»
(ООО «ЦМС КарТест»)**

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ООО «ЦМС КарТест»

А.А. Клоков



" 13 " сентября 2024 г.

**ГСИ. Спектрометры атомно-абсорбционные PROXILAB
Методика поверки**

МП КРТ-04-2024

г. Москва
2024 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на спектрометры атомно-абсорбционные PROXILAB (далее – спектрометры) и устанавливает методы и средства поверок. Поверка спектрометров должна осуществляться в соответствии с требованиями настоящей методики поверки.

1.2. 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», а именно к:

- Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов ГЭТ 217-2018 по Приказу Росстандарта от 01.11.2019 № 2605 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в водных растворах»;

- 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 по Приказу Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» и по Приказу Росстандарта от 17.05.2021 г. № 761 «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 Росстандарта от 19 февраля 2021 г. № 148».

- Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2023 по Приказу Росстандарта от 07.08.2023 г. №1569 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, а также флуоресценции в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов»;

- Государственному первичному эталону 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 ГЭТ 208-2024 по Приказу Росстандарта от 10.06.2021 г. №988 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических и элементарноорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

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 средства измерений

При проведении первичной и периодической поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Государственная система обеспечения единства измерений Спектрометры атомно-абсорбционные PROXILAB Методика поверки	МП КРТ-04-2024
--	----------------

Таблица 1 – 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 средства измерений	Да	Да	7
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Да	Да	8
Проверка программного обеспечения	Да	Да	9
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям: - определение характеристических концентраций контрольных элементов и относительного СКО выходного сигнала спектрометра; - определение пределов обнаружения - подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Да	Да	10.1
	Да	Да	10.2
	Да	Да	10.3

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия влияющих факторов:

- температура окружающего воздуха, °C от +15 до +27;
- 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:

- имеющие опыт работы в области измерений физико-химического состава и свойств веществ;
- прошедшие инструктаж по технике безопасности;
- ознакомленные с руководствами по эксплуатации средств поверки и поверяемого спектрометра.

Требования к количеству специалистов в целях обеспечения безопасности работ и возможности выполнения процедур поверки отсутствуют.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

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

Таблица 2 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 °C до +27 °C с абсолютной погрешностью $\pm 0,4$ °C; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 75 %, с абсолютной погрешностью ± 3 %	Приборы комбинированные Testo 608-H1, Testo 608-H2, Testo 610, Testo 622, Testo 623, модификации Testo-622 (рег. № 53505-13)
п. 10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	Стандартные образцы состава растворов ионов: - меди - цинка - кадмия - ртути Интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов - от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ не более ± 2 %	СО состава водных растворов ионов меди, ГСО 7998-93/8000-93; СО состава раствора ионов цинка, ГСО 7446-98; СО состава раствора ионов кадмия, ГСО 7472-98; СО состава водных растворов ионов ртути, ГСО 8004-93/8006-93
	Вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты с удельной электрической проводимостью при температуре 25 °C не более 0,010 мСм/м	Вода дистиллированная по ГОСТ Р 52501-2005
	Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 1000 см ³ по ГОСТ 1770-74	Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 1000 см ³ по ГОСТ 1770-74
	Пипетки 2-го класса точности вместимостью 5, 25 см ³ по ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29227-91	Пипетки 2-го класса точности вместимостью 5, 25 см ³ , рег. № 7577-02

5.2 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице 2, но обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого спектрометра с требуемой точностью. Средства поверки, указанные в таблице 2, должны быть поверены, стандартные образцы должны иметь действующий паспорт.

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки необходимо соблюдать:

- общие правила техники безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.003-91 «Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности»;

– «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 15 декабря 2020 года № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;

– указания по технике безопасности, приведённые в эксплуатационной документации на средства поверки;

– указания по технике безопасности, приведённые в эксплуатационной документации на спектрометр.

Помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

7 Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

– соответствие внешнего вида и маркировки описанию типа средства измерений и эксплуатационной документации на спектрометр;

– отсутствие повреждений, препятствующих применению спектрометра.

7.2 Спектрометр, не отвечающий перечисленным выше требованиям, дальнейшей поверке не подлежит.

8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

8.1.1 Провести контроль условий поверки: произвести измерение температуры окружающего воздуха и относительной влажности воздуха средствами измерений, указанными в таблице 2.

8.1.2 Результат измерений температуры окружающего воздуха, относительной влажности воздуха должен находиться в пределах, указанных в разделе 3. В противном случае поверку не проводят до приведения условий поверки в соответствии с разделом 3.

8.1.3 Спектрометр должен быть выдержан в помещении, в котором проводят поверку, в течение 2 часов, при окружающих условиях, указанных в п.3.1.

8.2 Опробование

При проведении опробования выполняется проверка общего функционирования при включении спектрометра.

Включить кнопку питания спектрометра и проверить, что спектрометр проходит режим самодиагностики.

8.3 Результаты опробования считают положительными, если:

- режим самодиагностики выполнен положительно;

- спектрометр выходит в режим измерений.

9 Проверка программного обеспечения

9.1 Проверить соответствие идентификационных данных программного обеспечения (ПО) сведениям, приведенным в описании типа на спектрометр.

9.2 Выполнить проверку соответствия идентификационных данных ПО, указанных на мониторе компьютера при включении спектрометра и загрузке ПО, со значениями, приведенными в таблице 3 настоящей методики поверки.

9.3 Спектрометр считается прошедшим проверку с положительным результатом, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО спектрометра

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	AAS
Номер версии (идентификационный номер) ПО ¹⁾ , не ниже	1.1.1.xx
Цифровой идентификатор ПО	-
¹⁾ x – цифра от 0 до 9.	

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 4, для гидридной приставки – на длинах волн, указанных в таблице 5 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 4 – Длины волн контрольных элементов (пламенный и электротермический атомизатор)

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

Таблица 5 – Длина волны 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:

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

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 элементов

10.2.1. На спектральной линии каждого элемента, используемого для поверки (таблицы 4 и 5), провести 5-и кратное ($n=5$) 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 -ого измерения оптической плотности на линии контрольного элемента;

n – число измерений (не менее 5).

10.2.3. Рассчитать предел обнаружения элемента по формуле:

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

где $C_{хар}$ – характеристическая концентрация, мкг/дм^3 .

10.3 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.3.1 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 Результаты поверки оформляются протоколом произвольной формы.

11.2 Положительные результаты с учетом объема проведенной поверки (при проведении поверки в сокращенном объеме на основании письменного заявления владельца) оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510.

11.3 Нанесение знака поверки на спектрометр не предусмотрено.

11.4 При отрицательных результатах поверки спектрометр признают непригодным к дальнейшей эксплуатации и оформляют результаты в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510.

11.5 Сведения о проведенной поверке передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказами Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510 и от 28.08.2020 г. № 2906.

Разработчик:

Инженер по метрологии ООО «ЦМС КарТест»



Е.С. Косьяненко

Приложение А
к МП КРТ-04-2024
(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);
- цинка (ГСО 7837-2000);
- 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 2-го класса точности вместимостью 5 и 25 см³, рег. № 7577-02, 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.

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

2 Приготовление контрольных растворов

2.1 Контрольный раствор с массовой концентрацией элемента готовится согласно таблицам А1, А2 и А3. Используя формулу (А1), стандартный образец разбавляют до массовой концентрации, требуемой для поверки спектрометра (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 (А1):

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_K}, \quad (\text{А.1})$$

где C_0 – действительное (паспортное) значение массовой концентрации ионов в стандартном образце (основном растворе), г/см³;

V_0 – объем стандартного образца (основного) раствора, использованный для приготовления данного раствора, см³;

V_K – общий объем приготовленного раствора (100 см³ или 1000 см³), см³.

Таблица А1 – Контрольные растворы для пламенного атомизатора

Элемент	Массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Cu	1000
Zn	500

Таблица А2 – Контрольный раствор для электротермического атомизатора

Элемент	Массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Cd	1,0

Таблица А3 – Контрольный раствор для гидридной приставки

Элемент	Массовая концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/дм ³
Hg	2,0

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

Приложение Б
к МП КРТ-04-2024
(обязательное)

Таблица Б1 – Метрологические характеристики анализатора

Наименование характеристики	Значение
Характеристические концентрации (для контрольных элементов), мкг/дм³, не более: - с пламенным атомизатором: - Cu 200 - Zn 50 - с электротермическим атомизатором: - Cd 0,3 - с гидридной приставкой: - Hg 0,5	
Предел обнаружения (для контрольных элементов), мкг/дм³, не более: - с пламенным атомизатором: - Cu 30 - Zn 15 - с электротермическим атомизатором: - Cd 0,2 - с гидридной приставкой: - Hg 0,4	
Относительное СКО выходного сигнала, %, не более: - с пламенным атомизатором: - Cu 3,0 - Zn 2,0 - с электротермическим атомизатором: - Cd 8,0 - с гидридной приставкой: - Hg 6,0	