УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора ВНИИР
_____ М.С.Немиров
_____ 1988 г.

Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я

Государственная система обеспечения единства измерений

СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ

Методика поверки

МИ 1936 - 88

Государственный комитет СССР по стандартам

Москва 1988

gost.e-ecolog.ru

МИ 1936-88

УДК 543.422.089.6 (083.9)

Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я

Государственная система обеспечения единства измерений

СПЕКТРОФОТОМЕТРЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ

Методика поверки

МИ 1936-88

с 01.02.89 г.

Настоящая рекомендация распространяется на атомно-абсорбционные спектрофотометры (в дальнейшем - спектрофотометры) и устанавливает методику их государственных первичной и периодических поверок. Периодичность поверки один раз в год.

I. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции, указанные в табл.I [1].

Таблица I

№ № п/п	Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при:	
			первичной поверке	периодической поверке
I	2	3	4	5
I.I.	Внешний осмотр	6.I	да	да
I.2.	Опробование		да	нет
	- проверка спектрального диапазона	6.2	да	нет
	- определение спектрального разрешения	6.2	да	нет
I.3.	Определение погрешности спектрофотометра при измерении оптической плотности	6.3	да	нет
I.4.	Определение характеристических концентраций (количеств) меди, цинка, алюминия, кальция	6.4	да	да
I.5.	Определение предела обнаружения меди, цинка, алюминия, кальция	6.5	да	да

1	2	3	4	5
1.6.	Определение погрешности спектрофотометра при измерении концентрации (количества) меди, цинка, алюминия, кальция	6.6	да	да

I) В случае получения отрицательных результатов при проведении той или иной операции дальнейшая поверка прекращается.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

Таблица 2

Номер пункта документа по поверке	Наименование образцового средства измерения или вспомогательного средства поверки; номер документа, регламентирующего технические требования к средствам; метрологические характеристики
1	2
6.3.	Комплект светофильтров типа КС-100 (ТУ 6-09-1413-77 3-3.1022-79) с погрешностью определения коэффициента пропускания (τ) в пределах $\pm 0{,}3\%\,\tau$ (для спектрального диапазона от 200 до 350 нм) и $\pm 0{,}3\%\,\tau$ (от 350 до 1000 нм)
6.4–6.6	Стандартный образец состава водного раствора солей алюминия, цинка, кальция, меди, типа ПК-2 (ОСО 48 УССР 101-074-88) с массовой концентрацией алюминия 1,00 мг/см^3, цинка, кальция и меди 0,10 мг/см^3 с относительной погрешностью определения указанных массовых концентраций 0,5%.
6.4–6.6	Стеклянные меры вместимости: пипетки 2 класса точности по ГОСТ 20292-74, колбы наливные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74.
6.4–6.6	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 (холостая проба)

Допускается применение других средств измерений (мер) с аналогичными характеристиками. При их выборе необходимо руководствоваться требованиями, накладываемыми на соотношение погрешностей средств поверки и рабочих средств измерений (спектрофотометров)

Все применяемые средства поверки должны иметь действующие свидетельства об аттестации или поверки, стеклянные меры вместимости должны быть поверены в органах Госстандарта.

3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

К проведению измерений по поверке допускаются лица:

- знающие основы спектрального анализа и оптических измерений;
- имеющие опыт работы со спектрофотометрическими средствами измерений;
- прошедшие обучение и имеющие удостоверения поверителя спектрофотометров и на право работы с сосудами под давлением (баллоны);
- изучившие техническое описание поверяемого спектрофотометра и методику поверки конкретного типа спектрофотометра;
- обученные в соответствии с ССБТ по ГОСТ 12.0.004-79 и имеющие квалификационную группу не ниже I, согласно "Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей" и "Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденных Госэнергонадзором 21.12.1984г.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

- корпуса блоков спектрофотометра при работе должны быть заземлены;
- помещение, в котором эксплуатируется спектрофотометр, должно иметь вытяжную вентиляцию;
- баллоны с горючими газами и закисью азота должны устанавливаться в соответствии с "Правилами эксплуатации сосудов под давлением".

5. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие нормальные условия измерений:

Таблица 3

Влияющая величина		
Наименование	Номинальное значение	Пределы нормальной области
Температура окружающего воздуха, К (°С)	293 (20)	от 288 до 298 (от 15 до 25)
Относительная влажность воздуха, %	60	от 30 до 80
Атмосферное давление, мм рт.ст. (кПа)	760 (101,3)	от 630 до 800 (от 84 до 107)
Питание - от сети переменного тока		
- напряжением, В	220	от 187 до 232
- частотой, Гц	50	от 49 до 51

Помещение, где проводится поверка, должно иметь водоснабжение и канализацию, вытяжную вентиляцию.

Перед проведением поверки спектрофотометр следует прогреть в течение 30 мин.

Установка и подготовка спектрофотометра к поверке, включение соединительных устройств, заземление, выполнение операций при проведении контрольных измерений (тестирование) осуществляется в соответствии с эксплуатационной документацией.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие спектрофотометра следующим требованиям: на наружных поверхностях не должно быть дефектов, влияющих на его работу; надписи и отметки шкал должны быть четкими и соответствовать паспорту. Комплект спектрофотометра должен соответствовать эксплуатационной документации.

6.2. Опробование

В соответствии с техническим описанием подготавливают к работе спектрофотометр. При его опробовании проверяют спектральный диапазон и спектральное разрешение.

Проверка спектрального диапазона.

В соответствии с граничными значениями спектрального диапазона, указанных в паспорте, поочередно устанавливают в спектрофотометр соответствующие спектральные лампы, а на счетчике длин волн - необходимые значения длин волн. Например, при паспортных значениях границ спектрального диапазона 193,70 и 852,11 Нм используют спектральные лампы на мышьяк (193,70 Нм) и цезий (852,11 Нм). Возможно использование эмиссионных диний тех или иных элементов в случае отсутствия соответствующих спектральных ламп. Например, использование эмиссии цезия в пламени ацетилен-воздух для определения верхней границы спектрального диапазона 852,11 Нм.

Спектрофотометр считается выдержавшим проверку, если он регистрирует излучение соответствующих спектральных линий.

Определение спектрального разрешения

Значение спектрального разрешения ($\Delta\lambda$) спектрофотометра определяется по формуле

$$\Delta\lambda = \frac{J_{min}}{J} \cdot \frac{\Delta\lambda'}{0{,}8} \qquad (1)$$

где $J = \frac{1}{2}(J_1 + J_2)$, J_1 и J_2 - значение интенсивности излучения двух близлежащих спектральных линий λ_1 и λ_2 одного элемента; J_{min} - значение интенсивности излучения между спектральными линиями λ_1 и λ_2 ; $\Delta\lambda' = |\lambda_1 - \lambda_2|$ - расстояние между спектральными линиями.

В зависимости от значение спектрального разрешения спектрофотометра, указанного в паспорте, выбираются те или иные спектральные линии. Например, для спектрофотометров с высоким разрешением

(~0,1 Нм) возможно использовать линии железа 448,23 и 448,42 Нм, со средним разрешением (~ 0,2-0,3 Нм) - линии марганца 279,83 и 280,11 Нм, с низким разрешением (0,3-0,5 Нм) - линии железа 248,3 и 248,8 Нм. При этом необходимо указывать устанавливаемую спектральную ширину щели монохроматора.

Спектрофотометр считается выдержавшим поверку, если измеренное значение $\Delta\lambda$ не превышает соответствующего значения, указанного в паспорте или в свидетельстве о метрологической аттестации указанного средства измерений.

6.3. Определение погрешности спектрофотометра при измерении оптической плотности

Для определения погрешности спектрофотометра при измерении оптической плотности в заданном диапазоне используются светофильтры

для случая, когда светофильтры аттестованы в определенных точках спектрального диапазона (200, 300, 400, 500, 750 - как у светофильтров типа КС-100), а не на определенных длинах волн, рекомендуется использовать в качестве просвечивающего источника спектральную лампу на железо с выделением длины волны 300,1 Нм.

Для случая, когда светофильтры аттестованы на конкретных длинах волн, возможно использование соответствующих спектральных источников света с указанными длинами волн.

В соответствии с техническим описанием устанавливают в спектрофотометр соответствующую спектральную лампу и настраиваются на максимум излучения выбранной длины волны.

Далее из комплекта выбирают три светофильтра, соответствующие границам и середине диапазона оптической плотности и поочередно устанавливают их перпендикулярно световому пучку в удобном для этого месте между просвечивающим источником и входной щелью монохроматора (например, перед окном просвечивающего источника света).

Определение погрешности спектрофотометра при измерении оптической плотности осуществляется при работающем атомизаторе в рабочем режиме на дистиллированной воде по формуле

$$\pm \Delta_{ср(\mathcal{D})} = \pm \left[\Delta_{оср(\mathcal{D})} + t_{\alpha} \cdot S_{р(\mathcal{D})}(\bar{A}_c) \right] \qquad (2)$$

где $t_{\alpha} \cdot S_{р(\mathcal{D})}(\bar{A}_c)$ - доверительные границы (без учета знака) случайной составляющей погрешности измерения оптической плотности; t_{α} (P = 0,95, $n \geq$ 10) - коэффициент Стьюдента; $S_{р(\mathcal{D})}(\bar{A}_c) = \sqrt{\frac{\Sigma(\mathcal{D}_i - \bar{\mathcal{D}})^2}{n-1}}$ - среднее квадратическое отклонение результата измерения оптической плотности; $\bar{\mathcal{D}} = \frac{1}{n} \Sigma \mathcal{D}_i$ - полученное на спектрофотометра среднее арифметическое значение оптической плотности светофильтра; $\Delta_{оср(\mathcal{D})} = |\bar{\mathcal{D}} - \mathcal{D}_{ат}|$ - границы неисключенной систематической составляющей погрешности результата измерения оптической плотности $\bar{\mathcal{D}}$ (без учета знака); $\mathcal{D}_{ат}$ - паспортное значение оптической плотности светофильтра. Определение $\pm \Delta_{ср(\mathcal{D})}$ должно осуществляться с учетом промахов.

Спектрофотометр считается выдержавшим поверку, если измеренные значения $\pm \Delta_{ср(\mathcal{D})}$ не будут превышать соответствующих значений, указанных в паспорте или в свидетельстве о метрологической аттестации указанного средства измерений.

6.4. Определение характеристических концентраций (количеств) меди, цинка, алюминия и кальция

Характеристические концентрации $C_{хар}$ (количество $q_{хар}$) определяются последовательно на каждом из выбранных элементов на резонансных линиях 309,3 Нм (алюминий), 324,7 Нм (медь), 213,9 Нм (цинк), 422,7 Нм (кальция).

Характеристическая концентрация (количество) рассчитывается по формуле

$$C_{хар} = 4,4 \cdot C / (\bar{\mathcal{D}} - \bar{\mathcal{D}}_{хол}) \; (3), \quad q_{хар} = 4,4 \cdot q / (\bar{\mathcal{D}} - \bar{\mathcal{D}}_{хол}), \; (3')$$

где $C \leq 10 C_{хар}$ ($q \leq 10 q_{хар}$) - массовая концентрация (количество) определяемого элемента в рабочем растворе, приготовленном из стандартного образца по п.2; $\bar{D}(n \geq 10)$ - среднее арифметическое значение оптической плотности (в мБ) атомного пара рабочего раствора массовой концентрации С (количества q); $\bar{D}_{хол}(n \geq 10)$ - среднее арифметическое значение оптической плотности, характеризующее поглощательную спосооность паров холостой пробы.

Спектрофотометр считается выдержавшим поверку, если значение $C_{хар}(q_{хар})$ не превышает соответствующего значения, указанного в паспорте или в свидетельстве о метрологической аттестации указанного средства измерений.

6.5. Определение предела обнаружения меди, цинка, алюминия и кальция

Предел обнаружения $C_{min}(q_{min})$ определяется последовательно на каждом из выбранных элементов по формуле

$$C_{min} = \frac{1}{4{,}4} \cdot t_d \cdot S_{p(D),хол}(\mathring{\Delta}_0) \cdot C_{хар}(4), \quad q_{min} = \frac{1}{4{,}4} \cdot t_d \cdot S_{p(D),хол}(\mathring{\Delta}_0) \cdot q_{хар}(4)$$

где $t_d \cdot S_{p(D),хол}(\mathring{\Delta}_0)$ - доверительные границы (без учета знака) случайной составляющей погрешности измерения оптической плотности холостой пробы; t_d (P=0,95; $n \geq 10$) - коэффициент Стьюдента; $S_{p(D),хол}(\mathring{\Delta}_0) = \sqrt{\frac{1}{n-1}(D_{хол,i} - \bar{D}_{хол})^2}$; определение $C_{min}(q_{min})$ должно осуществляться с учетом промахов.

Спектрофотометр считается выдержавшимся поверку, если значение $C_{min}(q_{min})$ не превышает соответствующих значений, указанных в паспорте или в свидетельстве о метрологической аттестации указанного средства измерения.

6.6. Определение погрешности спектрофотометра при измерении концентрации (количеств) меди, цинка, алюминия, кальция

Погрешность спектрофотометра при измерении концентрации (количества) определяется последовательно на каждом из выбранных элементов по формуле

$\pm\Delta_{op(c)} = \pm\left[\Delta_{osp(c)} + t_{\alpha}\cdot S_{p(c)}(\Delta_o)\right]$ (5); $\pm\Delta_{op(q)} = \pm\left[\Delta_{osp(q)} + t_{\alpha}\cdot S_{p(q)}(\Delta_o)\right]$ (

где $t_{\alpha}\cdot S_{p(c)}(\Delta_o)$ [$t_{\alpha}\cdot S_{p(q)}(\Delta_o)$] – доверительные границы (без учета знака) случайной составляющей погрешности измерения концентрации (количества) определяемого элемента; t_{α} (P=0,95, $n \geq 10$) – коэффициент Стьюдента; $S_{p(c)}(\Delta_o) = \sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma(c_i - \bar{c})^2}$, ($S_{p(q)}(\Delta_o) = \sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma(q_i - \bar{q})^2}$) – среднее квадратическое отклонение результата измерения концентрации (количества) определенного элемента; $\bar{c} = \frac{1}{n}\Sigma c_i$ ($\bar{q} = \frac{1}{n}\Sigma q_i$) – среднее арифметическое значение массовой концентрации (количества) определенного элемента; c_i (q_i) – значение массовой концентрации (количества) определяемого элемента, полученные через градуировочный график; $\Delta_{osp(c)} = |\bar{c} - c_{ат}|$ ($\Delta_{osp(q)} = |\bar{q} - q_{ат}|$ – границы неисключенной систематической составляющей погрешности результата измерения массовой концентрации $\bar{c}$ (количества $\bar{q}$) определяемого элемента (без учета знака); $c_{ат}$ ($q_{ат}$) – массовая концентрация (количество) определяемого элемента в рабочем растворе, приготовленном из стандартных образцов по п.2.

Значения $\pm\Delta_{op(c)}$ ($\Delta_{op(q)}$) получают не менее, чем в трех точках измеряемого диапазона концентрации (количества) определяемого элемента. В качестве такого диапазона можно выбрать диапазон, в котором $\pm\Delta_{op(c)}$ ($\Delta_{op(q)}$) минимальна и изменяется в пределах, указанных в технической документации на спектрофотометр. При этом определение $\Delta_{op(c)}$ ($\Delta_{op(q)}$) должно осуществляться с учетом промахов.

Спектрофотометр считается выдержавшим поверку, если максимальное из значений $\pm\Delta_{op(c)}$ ($\pm\Delta_{op(q)}$) в заданном диапазоне концентраций (количеств) по всем тестовым элементам не превышает соответствующего значения, указанного в паспорте или в свидетельстве о метрологической аттестации указанного средства измерений.

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. При проведении поверки ведут протокол, форма которого приведена в приложении.

7.2. Положительные результаты государственной поверки оформляются в виде свидетельства о поверке и (или) клеймением поверяемых спектрофотометров с указанием способов и мест нанесения поверительных клейм, а также требований к материалам для клеймения; или отметкой в паспорте на спектрофотометр с нанесением оттиска поверительного клейма, удостоверенного подписью поверителя.

7.3. В случае отрицательных результатов поверки необходима выдача извещения о непригодности и изъятии из обращения и эксплуатации поверяемых спектрофотометров, не подлежащих ремонту, или о проведении повторной поверки после ремонта.

Приложение

П Р О Т О К О Л № I

поверки _____
наименование спектрофотометра

№ _____, выпущенного _____
предприятие-изготовитель, дата выпуска

_____ принадлежащего _____
(ремонта)

Дата поверки _____

I. Заключение по внешнему виду (осмотру) _____

_____

Результаты поверки

Наименование поверяемой характеристики	Допускаемое значение характеристики в паспорте (свидетельстве о метрологической аттестации)	Измеренное значение характеристики при поверке	Заключение (соответствует, не соответствует)
Спектральный диапазон			
Спектральное разрешение			
Погрешность спектрофотометра при измерении оптической плотности			
Характеристические концентрации меди, алюминия, цинка, кальция			
Пределы обнаружения меди, алюминия, цинка, кальция			
Погрешность спектрофотометра при измерении концентрации меди, алюминия, цинка, кальция			

РАЗРАБОТАНА И ВНЕСЕНА Государственным комитетом СССР по стандартам

ИСПОЛНИТЕЛИ: Иванов В.П., кандидат технических наук (руководитель темы); Захаров Ю.А., Реут Г.И.; Рыжов В.В., кандидат физико-математических наук; Фахриев А.С.

УТВЕРЖДЕНА решением секции НТС ВНИИР от 18 ноября 1988г. протокол № 8

ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ВНИИМС 25 ноября 1988 г.

gost.e-ecolog.ru