

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ –
ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯ-
ТИЯ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТ-
РОЛОГИИ ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»)**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»**

С.В. Медведевских

2020 г.



**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ**

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

NexION

Методика поверки

МП 48-251-2020

Екатеринбург

2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА** 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»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** зам. зав. лаб. 251, к.т.н., Мигаль П.В.
- 3 УТВЕРЖДЕНА** директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения.....	4
2 Нормативные ссылки.....	4
3 Операции поверки.....	4
4 Средства поверки	5
5 Требования к квалификации поверителя.....	5
6 Требования безопасности.....	6
7 Условия поверки.....	6
8 Подготовка к поверке.....	6
9 Проведение поверки.....	6
9.1 Внешний осмотр.....	6
9.2 Опробование.....	6
9.3 Проверка метрологических характеристик	6
10 Оформление результатов поверки.....	10
Приложение А Методика приготовления контрольного раствора...11	

Государственная система обеспечения единства измерений Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой NexION Методика поверки	МП 48-251-2020
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------

Дата введения в действия «02» 10 2020 г

1 Область применения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой NexION (далее – масс-спектрометры) моделей 1000; 1000G; 2000G, 5000, изготавливаемые фирмой «PerkinElmer, Inc.», США, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

1.2 Поверка масс-спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.3 Интервал между поверками - 1 год.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности».

Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельств о поверке».

Приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

3 Операции поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при поверке	
		первичная	периодическая
1 Внешний осмотр	9.1	да	да
2 Опробование	9.2	да	да
3 Проверка уровня фонового сигнала на массе 220 а.е.м.	9.3.1	да	да
4 Проверка разрешающей способности	9.3.2	да	да
5 Проверка чувствительности	9.3.3	да	да
6 Проверка пределов обнаружения	9.3.4	да	да
7 Проверка относительного СКО выходного сигнала	9.3.5	да	да
8 Проверка нестабильности выходного сигнала	9.3.6	да	нет

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, проводится настройка масс-спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ). В дальнейшем необходимые операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, масс-спектрометр бракуется и выполняются операции по п. 10.3.

3.3 На основании письменного заявления владельца масс-спектрометра допускается проводить периодическую поверку только по отдельным химическим элементам, которые не являются матричными при постоянных измерениях на конкретном масс-спектрометре. Данную информацию приводят в свидетельстве о поверке.

4 Средства поверки

4.1 Для поверки применяют:

- стандартные образцы состава раствора ионов лития ГСО 7780-2000, интервал допускаемых значений от 0,095 до 0,105 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±1 %;

- стандартные образцы состава раствора бериллия ГСО 7759-2000, интервал допускаемых значений от 0,095 до 0,105 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±1 %;

- стандартные образцы состава раствора кобальта ГСО 10950-2017, интервал допускаемых значений от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±0,7 %;

- стандартные образцы состава раствора кадмия ГСО 11255-2018, интервал допускаемых значений от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±0,7 %;

- стандартные образцы состава раствора железа ГСО 10938-2017, интервал допускаемых значений от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±0,5 %.

- стандартные образцы состава раствора ионов свинца ГСО 11251-2018, интервал аттестованных значений от 800 до 1200 мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±0,7 %.

- стандартные образцы состава раствора ионов висмута ГСО 8463-2003, интервал аттестованных значений от 0,95 до 1,05 мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности (P=0,95) ±1 %.

4.2 Для контроля внешних влияющих факторов применяют средства измерений температуры и относительной влажности окружающей среды с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 7.

4.3 Средства измерений, применяемые для поверки, должны быть поверены, а стандартные образцы должны иметь действующие паспорта.

4.4 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых средств измерений с требуемой точностью.

5 Требования к квалификации поверителя

К проведению работ по поверке масс-спектрометров допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и РЭ на масс-спектрометры.

6 Требования безопасности

При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда России от 24.07.2013 № 328н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0.

7 Условия поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|------------------------------------|---------------|
| - температура окружающей среды, °С | от +15 до +30 |
| - относительная влажность, % | от 20 до 80 |

8 Подготовка к поверке

8.1 Перед проведением поверки выполняются следующие операции:

- включают подачу аргона, питание от сети переменного тока и сетевые тумблеры «Instrument» и «RFG» на масс-спектрометре;
- проводят откачку вакуумной части масс-спектрометра до уровня $2 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. (Torr), который контролируется по показаниям в окне «Instrument» программного обеспечения (ПО) масс-спектрометра без включенной плазмы;
- включают циркуляционную систему охлаждения, за тем - плазму и прогревают масс-спектрометр с включенной плазмой не менее 40 минут;
- проводят полное тестирование работы масс-спектрометра в соответствии с разделом Руководства по программному обеспечению «Настройка и Оптимизация».

8.2 Поверку проводят с помощью смеси стандартных образцов по п. 4.1 (контрольный образец) приготовленной согласно приложения А.

9 Проведение поверки

9.1 Внешний осмотр

9.1.1 Представленный на поверку масс-спектрометр должен быть полностью укомплектован для проведения поверки.

9.1.2 При внешнем осмотре установить наличие обозначения и заводского номера.

9.2 Опробование

9.2.1 Проверить работоспособность органов управления и регулировки масс-спектрометров в соответствии с РЭ.

9.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО масс-спектрометра.

9.2.3 Идентификационное наименование и номер версии ПО должны соответствовать приведенным в описании типа.

9.3 Проверка метрологических характеристик

9.3.1 Проверка уровня фонового сигнала на массе 220 а.е.м.

Для последующих расчетов метрологических характеристик масс-спектрометра определяют значения среднего арифметического и стандартного отклонения (параметр SD) интенсивности фона на массах 7, 9, 59, 114, 115, 208, 209, 220 а.е.м. в стандартном режиме и на

массе 56 а.е.м. в реакционном режиме с метаном или аммиаком¹ при распылении бидистиллированной или деионизованной воды. В разделе «Quantitative Analysis» указывают: режим скачков по пикам (Peak Hopping в «Scan Mode»), включают режим «QID», задают 20 измерений (n=20) со временем сбора сигнала 3 секунды на массу (например, 60 для «Sweeps» при 50 мс «DwellTime») и запускают измерение.

Среднее арифметическое уровня фонового сигнала рассчитывается в ПО масс-спектрометра и включается в форму отчета, либо рассчитывается по формуле

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

где I_{ij} – i -результат измерения интенсивности j -го элемента, имп/с;

n – число измерений интенсивности (n=20).

Полученные значения уровня фонового сигнала на массе 220 а.е.м. должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

Таблица 2 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение для моделей			
	1000	1000G	2000G	5000
Диапазон анализируемых масс, а.е.м.	от 1 до 285			
Разрешающая способность, а.е.м., в поддиапазонах: - от 1 до 230 а.е.м. включ.	от 0,6 до 0,8	от 0,6 до 0,8		от 0,6 до 0,8
- от 231 до 285 а.е.м. включ.		>2		
Чувствительность (имп/с)/(мкг/дм ³), не менее:				
- Li (Li-7)		20 000		40 000
- Be (Be-9)		6 000		15 000
- Co (Co-59)		40 000		80 000
- Bi (Bi-209)		35 000		300 000
- Pb (Pb-208)		22 000		150 000
- Fe (Fe-56)*		100 000		250 000
Пределы обнаружения, нг/дм ³ :				
- Li (Li-7)	0,7		0,7	0,3
- Be (Be-9)	1		1	0,5
- Co (Co-59)	0,7		0,7	0,25
- Cd (Cd-114)	0,7		0,7	0,25
- Bi (Bi-209)	0,25		0,25	0,1
- Fe (Fe-56)*	-		1,5	0,7
Предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %	2			
Уровень фонового сигнала на массе 220 а.е.м., имп/с, не более	2	2	1	1
Нестабильность выходного сигнала масс-спектрометра при мультирежимной работе за 4 часа, %, не более	4			
* для масс-спектрометров, установленных в чистых помещениях или чистой зоне имеющих в комплекте систему снабжения метаном или аммиаком для реакционного режима работы (DRC)				

¹ Здесь и далее операции по измерению Fe-56 производят только для масс-спектрометров, установленных в чистых помещениях или чистой зоне и имеющих в комплекте систему снабжения метаном или аммиаком для реакционного режима работы.

9.3.2 Проверка разрешающей способности

Определение разрешающей способности масс-спектрометра «W10%» проводят на стандартной настройке (0,7 а.е.м.), определяя ширину пиков на уровне 10 % от интенсивности пиков, соответствующих однозарядным ионам Be-9, Ar₂-76, Pb-208. Для этого в режиме сканирования с 20 точками на пик проводят измерения интенсивности сигналов для указанных ионов в контрольном растворе по п. 8.2 (Ar₂-76 – всегда присутствующий фоновый молекулярный пик в индуктивно-связанной аргоновой плазме).

В ПО масс-спектрометра необходимо использовать окно «Mass Calibration» с отмеченным режимом «Peak width only» (только ширина пика), добавив в него ионы указанных выше масс. В методе «Tuning» добавить диапазоны сканирования (75-77) и (207-209) а.е.м. (amu), выбрать режим «Scanning» с 20 каналами MCA и провести определение разрешающей способности нажав кнопку «Start MassCal».

Значение разрешающей способности автоматически рассчитывается в ПО масс-спектрометра для каждой массы. Полученные значения разрешающей способности должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

9.3.3 Проверка чувствительности

Чувствительность (S , (имп/с)/(мкг/дм³)) масс-спектрометра определяют по интенсивности сигналов, соответствующих однозарядным ионам изотопов Li-7, Be-9, Co-59, Cd-114, Bi-209, Pb-208 (чувствительность по Cd не нормируется и определяется для дальнейших вычислений) в контрольном растворе по п. 8.2. Определение интенсивности сигнала для ионов Fe-56 проводят в реакционном режиме (DRC) с метаном или аммиаком.

В методе указывают: режим скачков по пикам («Peak Hopping» в «Scan Mode»), включают режим «QID», задают 5 повторов измерений с временем сбора сигнала 3 секунды на массу в каждом измерении (например, 60 для «Sweeps» при 50 мс «DwellTime») и запускают измерение.

Среднее арифметическое значение для каждого из сигналов («mean») рассчитывается в ПО масс-спектрометра и включается в форму отчета, либо рассчитывается по формуле (1). Чувствительность по j -му элементу определяют по формуле

$$S_j = \frac{\bar{I}_j}{C_j}, \quad (2)$$

где \bar{I}_j - среднее арифметическое значение интенсивности выходного сигнала для j -го элемента, имп/с;

C_j - массовая концентрация j -го элемента в контрольном растворе, мкг/дм³.

Полученные значения чувствительности должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

9.3.4 Проверка пределов обнаружения

По результатам измерений по п. 9.3.1 СКО выходного сигнала рассчитывается в ПО масс-спектрометра и включается в форму отчета, либо рассчитывается по формуле

$$\sigma_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_{ij} - \bar{I}_j}{n-1} \right)^2}. \quad (3)$$

Предел обнаружения (l_{qj} , нг/дм³) для каждого из элементов Li, Be, Co, Cd, Bi, Fe определяют по формуле

$$l_{qj} = \frac{3000 \cdot \sigma_j}{S_j}, \quad (4)$$

где σ_j - стандартное отклонение интенсивности выходного сигнала в фоновом растворе для j -го элемента, рассчитанное по данным п. 9.3.1, имп/с.

Если некоторые из рекомендуемых для проверки пределов обнаружения элементов является матричным при постоянных измерениях на конкретном масс-спектрометре, то для проведения измерений требуется длительная отмывка или даже замена системы ввода образцов. В этом случае допускается оценивать соответствие требованиям только по тем элементам, которые не являются матричными.

Полученные значения пределов обнаружения должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

9.3.5 Проверка относительного СКО выходного сигнала

Для определения относительного СКО выходного сигнала используют контрольный раствор по п. 8.2. Измерения проводят на изотопах: Li-7, Be-9, Co-59, Cd-114, Bi-209, Pb-208.

Для определения относительного СКО выходного сигнала удобно использовать метод «Verifyfg Short Term Precision.mth» из директории методов «Methods→Service» ПО масс-спектрометра. Используют параметр «RSD» в отчетах программы управления масс-спектрометром, полученный при последовательных измерениях в течение 10 минут в режиме «Peak Hopping» со временем сбора сигнала 3 секунды на каждую из масс 7, 9, 56, 59, 114, 115, 208, 209 а.е.м (что соответствует 67 «replicates» при 60 «sweeps» 50 «ms» на каждую массу), либо рассчитывают по формуле

$$\sigma_{j\text{отн}} = \frac{\sigma_j}{I_j} \cdot 100. \quad (5)$$

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала масс-спектрометра должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

9.3.6 Проверка нестабильности выходного сигнала

Для определения нестабильности выходного сигнала масс-спектрометра за 4 часа используют контрольный раствор по п. 8.2. Измерения проводят на изотопах: Cd-114, Pb-208.

Проводят измерения каждые 10 минут в течение 4 часов ($n=24$). При этом каждое отдельное измерение интенсивности состоит из 6-ти последовательных измерений (replicates) в режиме «Peak Hopping» с временем сбора сигнала 3 секунды на каждую из масс Cd-114 и Pb-208 (удобно использовать готовый автоматический метод «Stability STD Mode» в ПО масс-спектрометра).

Нестабильность выходного сигнала масс-спектрометра рассчитывают аналогично (5).

Примечание. Таблицу измеренных интенсивностей за 4 часа удобно экспортировать для расчетов (например, в EXCEL) из сводного отчета ПО масс-спектрометра (Reporter → Raw Intensities).

Полученные значения нестабильности выходного сигнала масс-спектрометра за 4 часа должны удовлетворять требованиям таблицы 2.

10 Оформление результатов поверки

10.1 Оформляют протокол поверки в произвольной форме.

10.2 При положительных результатах поверки знак поверки наносится на лицевую часть масс-спектрометров в соответствии с описанием типа.

10.3 Результаты поверки оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815 или действующими на момент проведения поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

Разработчик:

**Зам. зав. лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»**



П.В. Мигаль

Приложение А

Методика приготовления контрольного раствора

Для приготовления контрольного раствора используют следующее оборудование:

- колбы мерные 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74;
- дозаторы одноканальные или пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29228-91.

Исходный раствор готовят из стандартных образцов утвержденного типа ГСО 7780-2000 (литий), ГСО 7759-2000 (бериллий), ГСО 10950-2017 (кобальт), ГСО 8463-2003 (висмут), ГСО 11251-2018 (свинец), ГСО 11255-2018 (кадмий), ГСО 10938-2017 (железо) посредством отбора аликвот $0,1 \text{ см}^3$ растворов ионов лития, железа, кобальта, кадмия, свинца и висмута с массовой концентрацией 1 г/дм^3 и отбора аликвоты в 1 см^3 раствора ионов бериллия с концентрацией $0,1 \text{ г/дм}^3$ в колбу 100 см^3 . В случае использования аналогичных стандартных образцов с массовой концентрацией отличной от 1 г/дм^3 или $0,1 \text{ г/дм}^3$, коэффициент разбавления рассчитывают исходя из действительных концентраций элементов в этих стандартных образцах.

Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой (дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72 и кислота азотная квалификация ч.д.а. по ГОСТ 4461-77, либо деионизованная вода и очищенная азотная кислота методом суббойлерной дистилляции) до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, бериллия, железа, кобальта, кадмия, свинца и висмута 1 мг/дм^3 .

Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты $0,1 \text{ см}^3$ исходного раствора в колбу 100 см^3 . Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, бериллия, железа, кобальта, кадмия, свинца и висмута 1 мкг/дм^3 .

Действительное значение массовой концентрации приготовленных растворов может быть рассчитано по формулам:

$$C_1 = \frac{V_{al0}}{V_k} \cdot C_0, \quad (\text{A.1})$$

$$C_2 = \frac{V_{al1}}{V_k} \cdot C_1, \quad (\text{A.2})$$

где C_1, C_2 – массовые концентрации элементов исходного и контрольного растворов соответственно, мг/дм^3 ;

C_0 – массовая концентрация элемента в стандартном образце, мг/дм^3 ;

V_{al0}, V_{al1} – объемы аликвот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см^3 ;

V_k – объем колбы, см^3 .

Границы относительной погрешности исходного раствора не превышают 2,5 %, контрольного раствора – 5 %.

Исходный раствор может храниться в колбе с притертой пробкой 3 месяца при температуре $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$, избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.