

**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

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

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/см<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup>, 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. (Торг), 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 аммиаком<sup>1</sup> 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 231 до 285 а.е.м. включ.	от 0,6 до 0,8	от 0,6 до 0,8  >2	от 0,6 до 0,8	
Чувствительность (имп/с)/(мкг/дм <sup>3</sup> ), не менее: - Li (Li-7) - Be (Be-9) - Co (Co-59) - Bi (Bi-209) - Pb (Pb-208) - Fe (Fe-56)*	20 000 6 000 40 000 35 000 22 000 100 000		40 000 15 000 80 000 300 000 150 000 250 000	
Пределы обнаружения, нг/дм <sup>3</sup> : - Li (Li-7) - Be (Be-9) - Co (Co-59) - Cd (Cd-114) - Bi (Bi-209) - Fe (Fe-56)*	0,7 1 0,7 0,7 0,25 -	0,7 1 0,7 0,7 0,25 1,5	0,3 0,5 0,25 0,25 0,1 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)				

<sup>1</sup> 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, Ar<sub>2</sub>-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 (Ar<sub>2</sub>-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/дм<sup>3</sup>)) 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/дм<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>) 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  $\sigma_j$  - 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

$$\sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma_j}{\bar{I}_j} \cdot 100. \quad (5)$$

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  $1 \text{ г/дм}^3$  и отбора аликвоты в  $1 \text{ см}^3$  раствора ионов бериллия с концентрацией  $0,1 \text{ г/дм}^3$  в колбу  $100 \text{ см}^3$ . В случае использования аналогичных стандартных образцов с массовой концентрацией отличной от  $1 \text{ г/дм}^3$  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  $1 \text{ мг/дм}^3$ .

Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты  $0,1 \text{ см}^3$  исходного раствора в колбу  $100 \text{ см}^3$ . 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  $1 \text{ мкг/дм}^3$ .

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,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$C_0$  – массовая концентрация элемента в стандартном образце,  $\text{мг/дм}^3$ ;

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

$V_k$  – объем колбы,  $\text{см}^3$ .

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.