

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии  
Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»  
(ФГУП «УНИИМ»)**

**УТВЕРЖДАЮ**

  
Директор  
ФГУП «УНИИМ»  
С.В. Медведевских  
«07» 07 2017 г.



**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**

**Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой  
NexION 2000**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ  
МП 69-251-2017**

Екатеринбург  
2017 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1.РАЗРАБОТАНА ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
- 2.ИСПОЛНИТЕЛЬ зам. зав. лаб. 251 Мигаль П.В.
- 3.УТВЕРЖДЕНА директором ФГУП «УНИИМ» в 2017 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>5</b>
<b>7 Условия поверки .....</b>	<b>5</b>
<b>8 Подготовка к поверке.....</b>	<b>5</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>9</b>
<b>Приложение А Методика приготовления контрольного раствора ..</b>	<b>10</b>

Государственная система обеспечения единства измерений Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой NexION 2000. Методика поверки	МП 69-251-2017
---	----------------

## 1 Область применения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой NexION 2000 (далее – масс-спектрометры), изготовленные PerkinElmer, Inc., США.

1.2 Масс-спектрометры подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке.

1.3 Интервал между поверками - 1 год.

## 2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- ГОСТ 8.558-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры»;
- ГОСТ 12.3.019-80 «ССБТ. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности»;
- Приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н "Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок";
- Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельств о поверке».

## 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 фоновых 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 эксплуатационной документацией (далее – ЭД). В дальнейшем необходимые операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, масс-спектрометр бракуется и выполняются операции по п. 10.2.

#### **4 Средства поверки**

4.1 Для поверки применяют:

– стандартные образцы растворов элементов ГСО 7759-2000 (Be), ГСО 7268-96 (Co), ГСО 7252-96 (Pb), ГСО 7472-98 (Cd) (границы относительной погрешности  $(P=0,95) \pm 1,0 \%$ ).

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

4.3 Средства измерений, применяемые для поверки, должны быть поверены, эталоны – аттестованы, а СО должны иметь действующие паспорта.

4.4 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих проверку метрологических характеристик с требуемой точностью.

#### **5 Требования к квалификации поверителя**

5.1 Персонал осуществляющий поверку масс-спектрометра должен ознакомиться с настоящей методикой поверки и иметь опыт работы с масс-спектрометрами.

#### **6 Требования безопасности**

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования ГОСТ 12.3.019-80, приказа Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, а также требования ЭД масс-спектрометра.

#### **7 Условия поверки**

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- |                                     |                |
|-------------------------------------|----------------|
| – температура окружающей среды, °C: | от 15 до 30;   |
| – относительная влажность, %:       | от 20 до 80;   |
| – напряжение переменного тока, В:   | от 200 до 240; |
| – частота переменного тока, Гц:     | 50.            |

#### **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 ЭД.

9.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО масс-спектрометра.

9.2.3 Идентификационное наименование и номер версии ПО должны соответствовать приведенным в таблице 2.

Таблица 2 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Syngistix™ for ICP-MS
Номер версии ПО (идентификационный номер ПО)	Не ниже 2.1

### 9.3 Проверка метрологических характеристик

9.3.1 Определение 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 в отчетах ПО) интенсивности фона на массах 9, 59, 114, 208, 220 а.е.м. 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 3.

Таблица 3 - Метрологические характеристики

Наименование характеристик	Значения характеристик			
	Модель NexION			
	2000B	2000C	2000P	2000S
Диапазон анализируемых масс, а.е.м.	от 1 до 285			
Разрешающая способность, а.е.м.	от 0,6 до 0,8			
Чувствительность (имп/с)/(мкг/дм <sup>3</sup> ), не менее:				
- Be (Be-9)	3000			3300
- Co (Co-59)	25000			30000
- Pb (Pb-208)	30000			35000
Пределы обнаружения, нг/дм <sup>3</sup> , не более:				
- Be (Be-9)	1			0,7
- Co (Co-59)	1			0,6
- Cd (Cd-114)	1			0,9
Пределы допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %	3			
Уровень фонового сигнала на массе 220 а.е.м., имп/с, не более	1			
Нестабильность выходного сигнала масс-спектрометра за 4 часа, %	4			

### 9.3.2 Определение разрешающей способности

Определение разрешающей способности масс-спектрометра «W10%» проводят со стандартной настройкой (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 при анализе контрольного раствора 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 3.

### 9.3.3 Определение чувствительности

Чувствительность (S, (имп/с)/(мкг/дм<sup>3</sup>)) масс-спектрометра определяют по интенсивности сигналов, соответствующих однозарядным ионам изотопов Be-9, Co-59, Cd-114, Pb-208 (чувствительность по Cd не нормируется и определяется для дальнейших вычислений) при анализе контрольного раствора по п. 8.2.

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 сигнала масс-спектрометра для  $j$ -элемента, имп/с;

$C_j$ - концентрация  $j$ -элемента, мкг/дм<sup>3</sup>.

Полученные значения чувствительности должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

#### 9.3.4 Определение 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

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

Предел обнаружения ( $l_{qj}$ , нг/дм<sup>3</sup>) для каждого из элементов Be, Co, Cd определяют по формуле

$$l_{qj} = \frac{3 \cdot 1000 \cdot \sigma_j}{S_j}, \quad (4)$$

где  $\sigma_j$ - стандартное отклонение фона, рассчитанное по п. 9.3.1, имп/с;

$S_j$ - чувствительность  $j$ -элемента, (имп/с)/(мкг/дм<sup>3</sup>).

Если один из рекомендуемых для проверки пределов обнаружения элемент 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 соответствие требованиям только по 2 элементам.

Полученные значения пределов обнаружения должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

#### 9.3.5 Определение относительного СКО выходного сигнала

Для определения допускаемого относительного СКО выходного сигнала используют контрольный раствор по п. 4.1. Измерения проводят на изотопах: Be-9, Co-59, Pb-208.

Для определения относительного СКО выходного сигнала удобно использовать метод «Verifying 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 9, 114, 208 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 допускаемого относительного СКО выходного сигнала масс-спектрометра должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

### 9.3.6 Определение нестабильности выходного сигнала

Для определения нестабильности выходного сигнала масс-спектрометра за 4 часа используют контрольный раствор по п. 4.4.2. 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 3.

## 10 Оформление результатов поверки

10.1 Результаты поверки заносят в протокол произвольной формы. При положительных результатах средство измерений признают пригодным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно приказу Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815. Знак поверки наносится на верхнюю часть лицевой панели корпуса масс-спектрометра.

10.2 При отрицательных результатах поверки выдают извещение о непригодности согласно приказу Минпромторга России от 02.07.2015 № 1815 с указанием причин. Средство измерений к применению не допускают.

Разработчик:

Зам. зав. лаб. 251 ФГУП «УНИИМ» \_\_\_\_\_ П.В. Мигаль



## Приложение А

### Методика приготовления контрольного раствора

Для приготовления контрольного раствора используют следующее оборудование:

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

Исходный раствор готовят из стандартных образцов ионов ГСО 7759-2000 (Be), ГСО 7268-96 (Co), ГСО 7252-96 (Pb) и ГСО 7472-98 (Cd) посредством отбора аликвот 0,1 см<sup>3</sup> растворов ионов кобальта, кадмия и свинца с массовой концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> и отбора аликвоты 1 см<sup>3</sup> раствора ионов бериллия с концентрацией 0,1 г/дм<sup>3</sup> в колбу 100 см<sup>3</sup>. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой (на основе деионизованной или дистиллированной воды по ГОСТ 6709 и кислоты азотной квалификации ч.д.а. по ГОСТ 4461) до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов бериллия, кобальта, кадмия и свинца 1 мг/дм<sup>3</sup>.

Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты 0,1 см<sup>3</sup> исходного раствора в колбу 100 см<sup>3</sup>. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов бериллия, кобальта, кадмия и свинца 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

Действительное значение массовой концентрации элементов в приготовленных растворах может быть рассчитано по формулам:

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

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

где  $C_1, C_2$  – массовые концентрации элементов исходного и контрольного растворов соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – массовая концентрация элемента в стандартном образце, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{al0}, V_{al1}$  – объемы аликвот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см<sup>3</sup>;

$V_k$  – объем колбы, см<sup>3</sup>.

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

Исходный раствор может храниться в закрытой колбе 3 месяца при температуре  $(20 \pm 5)$  °С, избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.

## 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, ГОСТ 29228 с номинальными объемами 0,1 см<sup>3</sup> и 1 см<sup>3</sup>.

Исходный раствор готовят из стандартных образцов ионов ГСО 7759-2000 (Be), ГСО 7268-96 (Co), ГСО 7252-96 (Pb) и ГСО 7472-98 (Cd) посредством отбора аликвот 0,1 см<sup>3</sup> растворов ионов кобальта, кадмия и свинца с массовой концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> и отбора аликвоты в 1 см<sup>3</sup> раствора ионов бериллия с концентрацией 0,1 г/дм<sup>3</sup> в колбу 100 см<sup>3</sup>. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой (дистиллированная вода по ГОСТ 6709; кислота азотная квалификация ч.д.а. по ГОСТ 4461) до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов бериллия, кобальта, кадмия и свинца 1 мг/дм<sup>3</sup>.

Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты 0,1 см<sup>3</sup> исходного раствора в колбу 100 см<sup>3</sup>. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов бериллия, кобальта, кадмия и свинца 1 мкг/дм<sup>3</sup>.

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

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

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

где  $C_1, C_2$  – массовые концентрации элементов исходного и контрольного растворов соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  – массовая концентрация элемента в стандартном образце, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{al0}, V_{al1}$  – объемы аликвот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см<sup>3</sup>;

$V_k$  – объем колбы, см<sup>3</sup>.

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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.