

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

УТВЕРЖДАЮ



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

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	5
7 Условия поверки	5
8 Подготовка к поверке.....	5
9 Проведение поверки	6
9.1 Внешний осмотр	6
9.2 Опробование.....	6
9.3 Проверка метрологических характеристик.....	6
10 Оформление результатов поверки	9
Приложение А Методика приготовления контрольного раствора ..	10

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 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 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 Проверку 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 Hoping 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 ³), не менее:				
- Be (Be-9)	3000			3300
- Co (Co-59)	25000			30000
- Pb (Pb-208)	30000			35000
Пределы обнаружения, нг/дм ³ , 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, Ar₂-76, 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 (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 «Scaning» с 20 каналами МСА 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/дм³)) 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 Hoping» 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/дм³.

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/дм³) для каждого из элементов Be, Co, Cd определяют по формуле

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

где σ_j - стандартное отклонение фона, рассчитанное по п. 9.3.1, имп/с;

S_j - чувствительность j -элемента, (имп/с)/(мкг/дм³).

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

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

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 экспортовать 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 (Ве), ГСО 7268-96 (Со), ГСО 7252-96 (Pb) и ГСО 7472-98 (Cd) посредством отбора аликовот 0,1 см³ растворов ионов кобальта, кадмия и свинца с массовой концентрацией 1 г/дм³ и отбора аликовоты 1 см³ раствора ионов бериллия с концентрацией 0,1 г/дм³ в колбу 100 см³. 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/дм³.

Контрольный раствор готовят путем отбора аликовоты 0,1 см³ исходного раствора в колбу 100 см³. 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/дм³.

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/дм³;

C_0 – массовая концентрация элемента в стандартном образце, мг/дм³;

V_{al0}, V_{al1} – объемы аликовот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см³;

V_k – объем колбы, см³.

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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 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 см³ и 1 см³.

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 аликовот 0,1 см³ растворов ионов кобальта, кадмия и свинца с массовой концентрацией 1 г/дм³ и отбора аликовоты в 1 см³ раствора ионов бериллия с концентрацией 0,1 г/дм³ в колбу 100 см³. 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/дм³.

Контрольный раствор готовят путем отбора аликовоты 0,1 см³ исходного раствора в колбу 100 см³. 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/дм³.

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/дм³;

C_0 – массовая концентрация элемента в стандартном образце, мг/дм³;

V_{al0}, V_{al1} – объемы аликовот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см³;

V_k – объем колбы, см³.

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 ± 5) °С, избегая воздействия солнечных лучей. Контрольный раствор рекомендуется использовать в день приготовления.