

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
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»)

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



**«ГСИ. Масс-спектрометры
тандемные с индуктивно связанной плазмой EXPEC 7350.
Методика поверки»**

МП 114-251-2023

г. Екатеринбург
2024 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. РАЗРАБОТАНА Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)
2. ИСПОЛНИТЕЛЬ – ведущий инженер лаб. 251, Засухин А.С.
3. СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Общие положения.....	4
2	Нормативные ссылки.....	4
3	Перечень операций поверки средства измерений	5
4	Требования к условиям проведения поверки.....	5
5	Требования к специалистам, осуществляющим поверку	5
6	Метрологические и технические требования к средствам поверки	5
7	Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	7
8	Внешний осмотр средства измерений	7
9	Подготовка к поверке и опробование средства измерений	7
10	Проверка программного обеспечения средства измерений	7
11	Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	8
12	Оформление результатов поверки	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	11

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на масс-спектрометры tandemные с индуктивно связанный плазмой EXPEC 7350 (далее – масс-спектрометры), выпускаемые фирмой «Focused Photonics (Hangzhou) Inc.», Китай. Масс-спектрометры подлежат первичной и периодической поверке. Поверка масс-спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки прослеживаемость масс-спектрометров обеспечивается к ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с приказом Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки масс-спектрометров, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазон анализируемых масс, а.е.м.	от 2 до 260 включ.
Разрешающая способность на уровне 10 % высоты пика*, а.е.м., не более	0,8
Чувствительность*, (имп/с)/(мг/дм ³), не менее:	
- Li (⁷ Li)	1,2 · 10 ⁸
- Co (⁵⁹ Co)	2,5 · 10 ⁸
- Cd (¹¹⁴ Cd)	3,0 · 10 ⁷
- Pb (²⁰⁶ Pb)	4,0 · 10 ⁷
Предел обнаружения*, нг/дм ³ , не более:	
- Li (⁷ Li)	15,0
- Co (⁵⁹ Co)	2,5
- Cd (¹¹⁴ Cd)	2,5
- Pb (²⁰⁶ Pb)	2,5
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, %	2

* В режиме работы tandemного масс-анализатора «Q2»

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

- Приказ Росстандарта Российской Федерации от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»;

- Приказ Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»;

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

- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия;

- ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.

Общие требования;

 - ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия;
 - ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия;
 - ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

3 Перечень операций поверки средства измерений

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первой поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование	да	да	9
Проверка программного обеспечения	да	да	10
Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	11
Проверка разрешающей способности на уровне 10 % высоты пика	да	да	11.1
Проверка диапазона анализируемых масс	да	нет	11.2
Определение чувствительности	да	да	11.3
Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	11.4
Определение пределов обнаружения	да	нет	11.5

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, поверка масс-спектрометра прекращается, и выполняются операции по п. 12 настоящей методики поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °C от + 18 до + 24
 - относительная влажность, % от 20 до 60

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке масс-спектрометра допускаются лица, прошедшие обучение в качестве поверителя, изучившие руководство по эксплуатации (далее – РЭ) на масс-спектрометр и настоящую методику поверки.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от плюс 10 °C до плюс 30 °C с абсолютной погрешностью не более 1 °C; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 10 % до 90 %, с абсолютной погрешностью не более ±3 %	Термогигрометры электронные «CENTER» моделей 310, 311, 313, 314, 315, 316 (рег. № 22129-09)
п.11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Контрольный раствор, приготовленный в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки; 1 % азотная кислота, приготовленная в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки	
Приложение А	Стандартный образец (далее – СО) состава раствора ионов лития, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации ионов лития от 0,95 до 1,05 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения не более ± 1 % при Р=0,95; СО состава раствора (ионов) кобальта, интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов кобальта от 0,095 до 0,105 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения не более ±1 % при Р=0,95; СО состава раствора (ионов) кадмия, интервал допускаемых значений массовой концентрации ионов кадмия от 0,95 до 1,05 г/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения не более ±1 % при Р=0,95; СО состава раствора (ионов) свинца, интервал аттестованных значений массовой концентрации ионов свинца от 0,95 до 1,05 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения не более ±1 % при Р=0,95	ГСО 7780-2000 ГСО 7784-2000; ГСО 10950-2017; ГСО 7787-2000 ГСО 7874-2000; ГСО 7773-2000; ГСО 11255-2018 ГСО 7252-96; ГСО 7778-2000; ГСО 11251-2018
	Вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005; Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84 или кислота азотная нормы х.ч. по ГОСТ 4461-77, очищенная методом некипящей дистилляции; Колбы мерные вместимостью 1000,0 и 100,0 см ³ не хуже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74; Пипетки градуированные вместимостью 1 см ³ не хуже 2 класса по ГОСТ 29227-91; Цилиндр мерный вместимостью 25 см ³ не хуже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.	
<i>Примечание – Допускается использовать при поверке другие средства измерений утверждененного типа и поверенные, стандартные образцы утвержденного типа с действующими паспортами, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.</i>		

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0, требования безопасности, изложенные в РЭ на масс-спектрометры.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида масс-спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений масс-спектрометра;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- наличие обозначения и серийного номера, четкость маркировки, а также отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность масс-спектрометра.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с п.6.1 настоящей методики поверки.

9.2 Перед проведением поверки масс-спектрометр готовят к работе в соответствии с РЭ, проверяют работоспособность органов управления и регулировки масс-спектрометра, при включении масс-спектрометра должны отсутствовать сообщения об ошибках. Проводят оптимизацию настроек масс-спектрометра непосредственно перед началом поверки.

9.3 Задают следующие основные инструментальные параметры работы масс-спектрометра:

Расход аргона «Cooling gas», л/мин	14
Расход аргона «Auxiliary gas», л/мин	1,0
Расход аргона «Atomizing gas», л/мин	0,8
Скорость перистальтического насоса, об./мин	выкл.
Мощность плазмы, Вт	1600
Режим работы tandemного масс-анализатора	Q2
Время накопления сигнала («Dwell Time»)	10 мс
Разрешение	стандартное.

Подача проб осуществляется при помощи разряжения внутри распылителя при выключенном перистальтическом насосе

Остальные инструментальные параметры (в том числе положение горелки, напряжение на линзах ионной оптики, параметры работы детектора и т.д.) – стандартные, заданные в ходе пуско-наладочных работ или оптимизированные в ходе настройки масс-спектрометра.

9.4 Согласно приложению А к настоящей методике поверки готовят 1 % азотную кислоту и контрольный раствор, представляющий собой многоэлементный раствор (Li, Co, Cd, Pb) с массовой концентрацией каждого элемента 1 мкг/дм³.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) масс-спектрометра: в строке команд выбирают пункт «Справка» («Help»); в открывшемся меню выбрать пункт «о ПО» («About») – откроется окно, содержащее номер версии ПО и идентификационное наименование ПО. Наименование и номер версии ПО масс-спектрометра должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО масс-спектрометра

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	EXPEC7350
Номер версии ПО (идентификационный номер ПО)	TQ-MS7350.P004.VXXX.XXXX
Цифровой идентификатор ПО	-

* «Х» не относятся к метрологически значимой части ПО и могут принимать численные значения от 0 до 9 или буквенные от А до Z.

11 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

11.1 Проверка разрешающей способности на уровне 10 % высоты пика

11.1.1 Для определения разрешающей способности на уровне 10 % высоты пика в модуле ПО для настройки и проверки масс-спектрометра в список анализаторов вносят: « ^{7}Li », « ^{59}Co », « ^{114}Cd » и « ^{206}Pb ».

11.1.2 Подают на вход масс-спектрометра контрольный раствор, приготовленный в соответствии с приложением А.

11.1.3 Запускают настройку масс-анализатора на выбранных массах в соответствии с РЭ на масс-спектрометры в условиях п. 9.3 настоящей методики поверки.

11.1.4 По окончании настройки выводят отчет («MASS Calibration Report»), в котором считывают значения в столбце «Peak width (amu)» для каждого из заданных анализаторов. Данные заносят в протокол свободной формы.

11.1.5 Полученные значения разрешающей способности на уровне 10 % высоты пика для каждого проверяемого анализа должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.2 Проверка диапазона анализируемых масс

11.2.1 Подают на вход масс-спектрометра контрольный раствор, приготовленный согласно приложению А.

11.2.2 В модуле ПО для настройки и проверки масс-спектрометра задают следующие массы: 2, 7, 59, 114, 206, 260. ПО автоматически добавляет области масс вблизи заданных масс, в которых будет проводиться мониторинг аналитического сигнала.

11.2.3 Считают, что диапазон анализируемых масс масс-спектрометра соответствует данным таблицы 1, если вблизи заданных масс на обзорном масс-спектре в режиме реального времени присутствуют сигналы.

11.3 Определение чувствительности

11.3.1 Подают на вход масс-спектрометра контрольный раствор, приготовленный согласно приложению А.

11.3.2 В модуле ПО масс-спектрометра для проведения анализа проводят измерения интенсивности сигнала изотопов ^{7}Li , ^{59}Co , ^{114}Cd и ^{206}Pb в контролльном растворе не менее 10 раз (10 повторений). Результаты измерений интенсивности сигнала для изотопов ^{7}Li , ^{59}Co , ^{114}Cd и ^{206}Pb фиксируют в протоколе произвольной формы.

11.3.3 По результатам измерений по п. 11.3.2 рассчитывают чувствительность масс-спектрометра к изотопам ^{7}Li , ^{59}Co , ^{114}Cd и ^{206}Pb S_j , (имп/с)/(мг/дм³), по формуле

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

где C_j – массовая концентрация j -го элемента в контролльном растворе, мг/дм³;

\bar{I}_j – среднее арифметическое измерений интенсивности сигнала j -го изотопа в контролльном растворе, имп/с:

$$\bar{I}_j = \frac{\sum_{i=1}^n I_{ij}}{n}, \quad (3)$$

где I_{ij} – i -результат измерения (повторения) интенсивности сигнала j -го изотопа в контрольном растворе, имп/с;
 n – число измерений.

11.3.4 Полученные значения чувствительности должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.4. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

11.4.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала проводится по результатам измерений интенсивности сигнала изотопов ^{7}Li , ^{59}Co , ^{114}Cd и ^{206}Pb в контрольном растворе по п. 11.3.

11.4.2 По результатам измерений по п. 11.3.2 рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала для j -го изотопа σ_{rj} , %, в ПО масс-спектрометра или по формуле

$$\sigma_{rj} = \frac{\sigma_j}{\bar{I}_j} \cdot 100, \quad (4)$$

где

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{ij} - \bar{I}_j)^2}{n-1}}. \quad (5)$$

11.4.3 Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

11.5 Определение предела обнаружения

11.5.1 Подают на вход масс-спектрометра 1 % азотную кислоту, приготовленную согласно приложению А.

11.5.2 В модуле ПО масс-спектрометра для проведения анализа проводят измерения интенсивности сигнала изотопов ^{7}Li , ^{59}Co , ^{114}Cd и ^{206}Pb не менее 10 раз (10 повторений). Результаты измерений интенсивности сигналов проверяемых изотопов в 1 % азотной кислоте фиксируют в протоколе произвольной формы.

11.5.3 По данным п. 11.3.3 и п. 11.5.2 рассчитывают значения предела обнаружения для j -го изотопа l_{qj} , нг/дм³ по формуле

$$l_{qj} = \frac{3 \cdot 10^6 \cdot \sigma_{oj}}{S_j}, \quad (6)$$

где S_j – чувствительность масс-спектрометра к j -му изотопу, (имп/с)/(мг/дм³);

σ_{oj} – среднее квадратическое отклонение выходного сигнала j -го изотопа в 1 % азотной кислоте, имп/с:

$$\sigma_{oj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{oij} - \bar{I}_{oj})^2}{n-1}}; \quad (7)$$

где I_{oij} – i -результат измерения (повторения) интенсивности сигнала j -го изотопа в 1 % азотной кислоте, имп/с;

\bar{I}_{oj} – среднее арифметическое измерений интенсивности сигнала j -го изотопа в 1 % азотной кислоте, имп/с:

$$\bar{I}_{oj} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{oij}}{n}, \quad (8)$$

n – число измерений.

11.5.4 Полученные значения пределов обнаружения должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12 Оформление результатов поверки

12.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

12.2 При положительных результатах поверки масс-спектрометр признают пригодным к применению.

12.3 Нанесение знака поверки на масс-спектрометр не предусмотрено. Пломбирование масс-спектрометра не предусмотрено.

12.4 При отрицательных результатах поверки масс-спектрометр признают непригодным к применению.

12.5 По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, аккредитованное на поверку лицо, проводившее поверку, в случае положительных результатов поверки выдает свидетельство о поверке, оформленное в соответствии с требованиями к содержанию свидетельства о поверке, утвержденными действующими на момент проведения поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений или в случае отрицательных результатов поверки выдает извещения о непригодности к применению средства измерений.

12.6 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком.

Ведущий инженер лаб. 251 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

А.С. Засухин

ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)

Процедура приготовления контрольного раствора

Для приготовления контрольного раствора используют следующее оборудование:

- колбы мерные вместимостью 100,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 с притертой пробкой;
- цилиндр мерный вместимостью 25 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74;
- пипетки градуированные вместимостью 1 см³ не хуже 2 класса по ГОСТ 29227-91;
- вода для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005;
- кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84 или кислота азотная нормы х.ч. по ГОСТ 4461-77, очищенная методом некипящей дистилляции;
- стандартные образцы по п. 6.1 настоящей методики поверки.

А.1 Готовят 1 % азотную кислоту из воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005 и кислоты азотной особой чистоты по ГОСТ 11125-84 или кислоты азотной нормы х.ч. по ГОСТ 4461-77, очищенной методом некипящей дистилляции. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000,0 см³ по ГОСТ 1770-74 поместить примерно 500 см³ воды для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, внести 11 см³ кислоты азотной особой чистоты по ГОСТ 11125-84, взятой при помощи цилиндра мерного по ГОСТ 1770-74, тщательно перемешать раствор. После охлаждения колбы довести уровень раствора до риски водой для лабораторного анализа 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, снова тщательно перемешать раствор.

А.2 Исходный раствор готовят из стандартных образцов утвержденного типа: ГСО 7780-2000 (литий); ГСО 7784-2000 (кобальт); ГСО 7874-2000 (кадмий); ГСО 7778-2000 (свинец) – посредством отбора аликвот 1 см³ СО растворов ионов лития, кобальта, кадмия и свинца с массовой концентрацией 1 г/дм³ в колбу 100 см³.

А.3 Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее не менее 10 раз. Полученный исходный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, кобальта, кадмия и свинца (каждого) 10 мг/дм³.

А.4 Промежуточный раствор готовят путем отбора аликвоты 1 см³ исходного раствора в колбу 100 см³. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее не менее 10 раз. Полученный промежуточный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, кобальта, кадмия и свинца (каждого иона) 0,1 мг/дм³ (100 мкг/дм³).

А.5 Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты 1 см³ промежуточного раствора в колбу 100 см³. Объем в колбе доводят 1 % азотной кислотой до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее не менее 10 раз. Полученный контрольный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, кобальта, кадмия и свинца (каждого иона) 0,001 мг/дм³ (1 мкг/дм³).

А.6 Действительное значение массовой концентрации ионов металлов в приготовленных растворах рассчитывается по формулам:

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

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

$$C_3 = \frac{V_{al2}}{V_k} \cdot C_2, \quad (A.3)$$

где C_1, C_2, C_3 – массовые концентрации элемента в исходном, промежуточном и контрольном растворах соответственно, мг/дм³;

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

$V_{al0}, V_{al1}, V_{al2}$ – объемы аликовот стандартного образца, исходного и промежуточного растворов соответственно, см³;

V_k – объем колбы, см³.

А.7 Границы относительной погрешности исходного раствора не превышают 2,5 %, промежуточного и контрольного растворов – 5 %.