

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»

Е.П. Собина

09 2024 г.



«ГСИ. Масс-спектрометры термоионизационные GB-
TIMS. Методика поверки»

МП 50-251-2024

Екатеринбург

2024

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** зам. зав. лаб. 251, Вострокнутова Е.В.
- 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	4
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	8
10	Проверка программного обеспечения средства измерений	8
11	Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	8
12	Оформление результатов поверки	9
	Приложение А	10

Государственная система обеспечения единства измерений. Масс-спектрометры термоионизационные GB-TIMS. Методика поверки	МП 50-251-2024
---	----------------

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика распространяется на масс-спектрометры термоионизационные GB-TIMS (далее – масс-спектрометры), выпускаемые Kunyuan Instrument (Tianjin) Co., Ltd., Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка масс-спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки обеспечивается прослеживаемость измерений масс-спектрометров к национальному эталону Национального института стандартов и технологий (NIST), США.

1.3 В настоящей методике 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
Предел допускаемого среднего квадратического отклонения выходного сигнала ¹⁾	0,0003
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений изотопных отношений ¹⁾	±0,0006
¹⁾ Для изотопного отношения $R_{87/86}$ в стандартном образце ГСО 9885 и изотопного отношения $R_{235/238}$ в стандартном образце ГСО 7541.	

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 Министерства труда и Социальной защиты Российской Федерации от 15.12.2020 г. N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

3 Перечень операций поверки

3.1 Для поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций поверки при		Номер пункта методики поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр средства измерений	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	9
Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	10
Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям			11
Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала и абсолютной погрешности измерений изотопных отношений	да	да	11.1

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, поверка прекращается, масс-спектрометр бракуется.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды, °C от +15 до +25
- относительная влажность, % не более 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

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

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно таблице 3.

Таблица 3 – Метрологические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры окружающей среды, относительной влажности с диапазонами измерений,	Термогигрометр электронный «CENTER» 313, рег. № 22129-09

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
средства измерений	охватывающими условия по п. 4: диапазон измерений относительной влажности от 0 % до 80 %, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности ± 3 %, диапазон измерений температуры от плюс 15 °С до плюс 25 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 1,0$ °С	
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Стандартный образец изотопного состава карбоната стронция (SRM 987), аттестованные значения изотопных отношений: $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 8,37861 с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,00325, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,71034 с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,00026, $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,05655 с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,00014; атомная доля изотопов: ^{88}Sr 82,5845 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,0066; ^{87}Sr 7,0015 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,0026; ^{86}Sr 9,8566 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,0034; ^{84}Sr 0,5574 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,0015. Атомная масса стронция 87,61681 с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,00012. Стандартный образец изотопного состава урана СОИСУ-5000, аттестованные значения атомной доли изотопов: урана-235 45,324 %, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ $\pm 0,012$ %; урана-234 0,2816 %, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ $\pm 0,0007$ %; урана-236 0,3199 %, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ $\pm 0,0008$ %; урана-238 54,074 %, границы абсолютной погрешности	ГСО 9885-2011 ГСО 7541-99

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,011 \%$; Отношение долей изотопов урана-235 и урана-238 0,8382, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,0004$.	
	Весы лабораторные электронные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 в диапазоне от 1 мг до 200 г	Весы лабораторные XR Analytical XR205, рег.№ 44573-10
	– пробирки полиэтиленовые вместимостью 50 см ³ ; – пипетка вместимостью 25 см ³ по ГОСТ 29227-91; – стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82; – дозаторы одноканальные; – вода для лабораторного анализа 2-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005; – кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84; – плита лабораторная электрическая.	
Примечание – Допускается использовать при поверке другие типы стандартных образцов, средств измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

6.2 Стандартные образцы, применяемые для поверки, должны иметь действующий паспорт, средства измерений – быть поверены.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Министерства труда и Социальной защиты Российской Федерации от 15.12.2020 г. N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0.

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 описании типа;
- наличие обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре масс-спектрометра выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, поверка прекращается, масс-спектрометр бракуется.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят контроль условий поверки с помощью средств измерений в соответствии с таблицей 3.

9.2 Подготавливают масс-спектрометр в соответствии с РЭ.

9.3 Стандартные образцы, используемые при поверке, подготавливают в соответствии с инструкцией по применению и Приложением А к настоящей методике поверки.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее – ПО) масс-спектрометра. Версия программного обеспечения указывается в главном окне программы, меню «О программе».

Идентификационные наименования и номера версий ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	GB-TIMS
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.x.x.x ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	-
¹⁾ x - обозначение номера версии метрологически незначимой части ПО, может принимать значения от 0 до 99.	

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

11.1 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала и абсолютной погрешности измерений изотопных отношений

11.1.1 При проведении поверки применяют один из стандартных образцов изотопного состава, представленных в таблице 3 настоящей методики поверки, или аналогичные.

11.1.2 Проводят не менее 10 измерений выходного сигнала (изотопного отношения $R_{87/86}$) масс-спектрометра для растворов ГСО 9885-2011, не менее 10 измерений выходного сигнала (изотопного отношения $R_{235/238}$) масс-спектрометра для растворов ГСО 7541-99 с массовой долей основного компонента 1000 мг/дм³, приготовленных в соответствии с Приложением А настоящей методики поверки.

Для раствора ГСО 9885-2011 измерения изотопного отношения $R_{87/86}$ проводят при следующих условиях: на филамент-испаритель наносят 1 мм³ раствора, на филаменты подаётся ток, добиваются интенсивности сигнала ⁸⁸Sr не менее 6 В, настраивая соответствующие линзы.

Для раствора ГСО 7541-99 измерения изотопного отношения $R_{235/238}$ проводят при следующих условиях: на филамент-испаритель наносят 1 мм³ раствора, на филаменты подаётся ток, производится фокусировка линз, измерения проводят при интенсивности суммарного выходного сигнала урана не менее 2 В.

11.1.3 Рассчитывают среднее квадратическое отклонение выходного сигнала по формуле

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (R_{ij} - \bar{R}_i)^2}{(n-1)}}, \quad (1)$$

где R_{ij} – j -ый результат измерений i -го выходного сигнала (изотопного отношения);
 $\bar{R}_i$ – среднее арифметическое значение i -го выходного сигнала (изотопного отношения), рассчитанное по формуле

$$\bar{R}_i = \frac{\sum_{j=1}^n R_{ij}}{n}, \quad (2)$$

где n – количество измерений.

11.1.4 Рассчитывают абсолютную погрешность измерений изотопных отношений по формуле

$$\Delta_i = \frac{t \cdot \frac{S_i}{\sqrt{n}} + (|\Delta_{coi}| + |\bar{R}_i - A_i|)}{\frac{S_i}{\sqrt{n}} + \frac{(|\Delta_{coi}| + |\bar{R}_i - A_i|)}{\sqrt{3}}} \cdot \sqrt{\frac{(|\Delta_{coi}| + |\bar{R}_i - A_i|)^2}{3} + \frac{S_i^2}{n}}, \quad (3)$$

где A_i – аттестованное значение i -го изотопного отношения в стандартном образце;
 S_i – среднее квадратическое отклонение выходного сигнала, рассчитанное по формуле (1);
 t – коэффициент Стьюдента, который при доверительной вероятности $P=0,95$ и числе результатов измерений $n=10$ составляет 2,262;
 Δ_{coi} – абсолютная погрешность аттестованного значения изотопного отношения в стандартном образце, указанная в паспорте.

11.1.5 Полученные значения среднего квадратического отклонения выходного сигнала и абсолютной погрешности измерений изотопных отношений должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 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-спектрометры не предусмотрено. Пломбирование масс-спектрометров 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 нормативными правовыми актами в области обеспечения единства измерений или в случае отрицательных результатов поверки выдает извещение 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.

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



Е.В. Вострокнутова

Приложение А

(обязательное)

Процедура приготовления растворов с массовой концентрацией основного компонента 1000 мг/дм³

Для приготовления растворов используют следующее оборудование и реактивы:

- весы лабораторные электронные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 в диапазоне от 1 мг до 200 г;
- пробирки полиэтиленовые вместимостью 50 см³;
- пипетка вместимостью 25 см³ по ГОСТ 29227-91;
- стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336-82;
- дозаторы одноканальные;
- вода для лабораторного анализа 2-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005;
- кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84;
- стандартные образцы по п. 6 настоящей методики поверки;
- плита лабораторная электрическая.

Допускается применение аналогичного оборудования и реактивов.

А.1 Приготовление раствора стронция с массовой концентрацией основного компонента 1000 мг/дм³

Навеску стандартного образца ГСО 9885-2011 по п.6 настоящей методики поверки, равную примерно 15 мг, помещают в полипропиленовую пробирку, растворяют в 1 см³ концентрированной азотной кислоты, далее пипеткой добавляют 25 см³ дистиллированной воды.

Массовую концентрацию стронция рассчитывают по формуле

$$C_{\text{pSr}} = \frac{m_{\text{н}} \cdot 1000}{V_{\text{к}}} \cdot 1,6850 \quad (\text{A.1})$$

где $m_{\text{н}}$ – масса навески ГСО 9885-2011, мг;

$V_{\text{к}}$ – объем пипетки, см³;

1,6850 – коэффициент, учитывающий молярную массу карбоната стронция.

А.2 Приготовление раствора урана с массовой концентрацией основного компонента 1000 мг/дм³

Навеску стандартного образца ГСО 7541-99 по п.6 настоящей методики поверки, равную 118 мг, помещают в стакан, добавляют от 1 до 2 см³ концентрированной азотной кислоты, растворяют при нагревании и упаривают до влажных солей. Затем с помощью пипетки добавляют 100 см³ дистиллированной воды.

Массовую концентрацию урана рассчитывают по формуле

$$C_{\text{pU}} = \frac{m_{\text{н}} \cdot 1000}{V_{\text{к}}} \quad (\text{A.2})$$

где $m_{\text{н}}$ – масса навески ГСО 7541-99, мг;

$V_{\text{к}}$ – объем добавленной дистиллированной воды, см³.