

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
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

2021 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 50-223-2021

Екатеринбург
2021

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 **ИСПОЛНИТЕЛИ** зав. лаб. 223 А.В. Соби́на, зам. зав. лаб. 223 М.Ф. Кузнецова
- 3 **СОГЛАСОВАНО** директор УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в 2021 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения.....	4
2 Нормативные ссылки.....	4
3 Перечень операций поверки.....	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.....	6
8 Внешний осмотр средства измерений.....	6
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений.....	6
10 Проверка программного обеспечения средства измерений.....	6
11 Определение метрологических характеристик средства измерений.....	7
12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям.....	7
13 Оформление результатов поверки.....	8
Приложение А.....	10

Государственная система обеспечения единства измерений

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant. Методика поверки

Дата введения 2021- -

1 Область применения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant (далее по тексту – масс-спектрометры), изготовленные Analytik Jena GmbH, Германия, 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 должна обеспечиваться прослеживаемость масс-спектрометра к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов (ГЭТ 217-2018) согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах в соответствии с Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2753 от 27.12.2018 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» посредством использования стандартных образцов (СО) состава водного раствора лития (ИСП СО Li) – ГСО 11408-2019, СО состава раствора ионов бериллия (ИСП СО Be) – ГСО 7759-2000, СО состава водного раствора кобальта (ИСП СО Co) – ГСО 11407-2019, СО состава водного раствора свинца (ИСП СО Pb) – ГСО 11409-2019, аттестованные характеристики которых прослеживаются к ГЭТ 217-2018.

1.3 Интервал между поверками - 1 год.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

- ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности;
- Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденные Приказом Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г.;

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»;

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений»;

- Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2753 от 27.12.2018 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

3 Перечень операций поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при поверке	
		первичная	периодическая
Внешний осмотр	8	да	да
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9	да	да
Проверка программного обеспечения	10	да	да
Определение метрологических характеристик средства измерений: - определение уровня фоновых сигнала на массе 5 а.е.м.; - определение чувствительности; - определение относительного СКО выходного сигнала; - проверка разрешающей способности масс-спектрометра	11.1	да	да
	11.2	да	да
	11.3	да	да
	11.4	да	да

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, проводится настройка масс-спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации. В дальнейшем необходимые операции повторяются вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, масс-спектрометр бракуется и выполняются операции по п. 13 настоящей методики поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха от +15 °С до +25 °С;
- относительная влажность воздуха от 20 до 80 %.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке масс-спектрометра допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и руководством по эксплуатации на масс-спектрометр.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют стандартные образцы, средства измерений и вспомогательные технические средства согласно таблице 2.

Таблица 2

Наименование	Метрологические и технические требования
Стандартный образец (СО) состава водного раствора лития (ИСП СО Li) – ГСО 11408-2019	Массовая концентрация лития (800 – 1200) мг/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±0,5 % (P=0,95).
СО состава раствора ионов бериллия – ГСО 7759-2000	Массовая концентрация ионов бериллия 0,1 мг/см ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±1 % (P = 0,95).
СО состава водного раствора кобальта (ИСП СО Со) – ГСО 11407-2019	Массовая концентрация кобальта (800 - 1200) мг/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±0,5 % (P=0,95).
СО состава водного раствора свинца (ИСП	Массовая концентрация свинца (800 - 1200)

Наименование	Метрологические и технические требования
СО Рb) – ГСО 11409-2019	мг/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО $\pm 0,5\%$ (P=0,95).
Вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005	-
Колбы 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74	2 класс точности
Пипетки 1-2-1 по ГОСТ 29169-91	2 класс точности
Кислота азотная по ГОСТ 11125-84	квалификация ос.ч.
Стакан стеклянный по ГОСТ 23932-90	-

6.2 Средства измерений, применяемые для поверки, должны быть поверены.

6.3 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих требуемую точность передачи единиц массовой концентрации поверяемому масс-спектрометру.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденных Приказом Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре необходимо установить:

- соответствие внешнего вида масс-спектрометра сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений масс-спектрометра;
- соответствие соответствия, для которой в документе указывается в документах, используемых в эксплуатации.
- четкость 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 может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Проводят подготовку масс-спектрометра к измерениям в соответствии с руководством по эксплуатации. Проверяют действие органов управления и регулировки, работоспособность масс-спектрометра в соответствии с руководством по эксплуатации.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее - ПО) масс-спектрометра. В главном окне ПО в строке команд щелкнуть мышью на команду «Help» (Справка/Help). В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке O ASpect MS...(About ASpect MS...), в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное наименование и номер версии (идентификационный номер) ПО.

Идентификационное наименование и номер версии ПО должны соответствовать указанным в таблице 3.

Таблица 3

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ASpect MS
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 4.3.1
Цифровой идентификатор	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение уровня фонового сигнала на массе 5 а.е.м.

Для того чтобы вычислить значение уровня фонового сигнала на массе 5 а.е.м., определяют значения среднего арифметического интенсивности фона на массе 5 а.е.м. при распылении бидистиллированной или деионизованной воды. В методе указывают: режим скачков по пикам (Peak hopping в Scan Settings), количество сканирований на одно измерение (Scans/Replicate в Scan Settings) задают 50, число измерений образца (Replicates/Sample в Scan Settings) - 10, продолжительность интегрирования (Dwell Time в Scan Settings) - 60 мс и запускают измерение.

11.2 Определение чувствительности

Чувствительность (S , (имп/с)/(мкг/дм³)) масс-спектрометра определяют по интенсивности сигналов, соответствующих однозарядным ионам изотопов Li-7, Co-59, Pb-208 при анализе контрольного раствора, приготовленного в соответствии с приложением А.

Примечание – вместо изотопа Li-7 допускается использовать изотоп Be-9.

В методе указывают: режим скачков по пикам (Peak hopping в Scan Settings), количество сканирований на одно измерение (Scans/Replicate в Scan Settings) задают 50, число измерений образца (Replicates/Sample в Scan Settings) - 10, продолжительность интегрирования (Dwell Time в Scan Settings) - 60 мс и запускают измерение.

11.3 Определение относительного СКО выходного сигнала

Для определения относительного СКО выходного сигнала используют контрольный раствор, приготовленной в соответствии с приложением А. Измерения проводят на изотопах: ⁷Li, ⁵⁹Co, ²⁰⁸Pb.

Примечание – вместо изотопа ⁷Li допускается использовать изотоп ⁹Be.

В методе указывают: режим скачков по пикам (Peak hopping в Scan Settings), количество сканирований на одно измерение (Scans/Replicate в Scan Settings) задают 50, число измерений образца (Replicates/Sample в Scan Settings) - 10, продолжительность интегрирования (Dwell Time в Scan Settings) - 60 мс и запускают измерение.

11.4 Проверку разрешающей способности масс-спектрометра проводят, определяя ширину пиков на уровне 50 % от интенсивности пиков, соответствующих однозарядным ионам ⁷Li, ⁵⁹Co, ²⁰⁸Pb.

Примечание – вместо изотопа ⁷Li допускается использовать изотоп ⁹Be.

Для этого измеряют в режиме сканирования с 10 точками на пик контрольные растворы, приготовленные в соответствии с приложением А.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Значение фонового сигнала рассчитывается в ПО масс-спектрометра (Mean в Edit Replicates) 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 -элемента, имп/с;

n – число измерений образца ($n = 10$).

Полученное значение уровня фонового сигнала на массе 5 а.е.м. должно удовлетворять требованиям таблицы 4.

Таблица 4

Уровень фонового сигнала на массе 5 а.е.м., имп/с, не более			
PlasmaQuant MS	PlasmaQuant MS Q	PlasmaQuant MS Elite S	PlasmaQuant MS Elite
1,0			2,0

12.2 Среднее арифметическое значение интенсивности для каждого из сигналов (Mean в Edit Replicates) рассчитывается в ПО масс-спектрометра и включается в форму отчета, либо рассчитывается по формуле (1).

Чувствительность по j -элементу определяют по формуле

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

где \bar{I}_j – среднее арифметическое значение интенсивности сигнала (Mean в Edit Replicates) масс-спектрометра для j -элемента, имп/с;

C_j – концентрация j -элемента, мкг/дм³.

Полученные значения чувствительности должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

Таблица 5

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	PlasmaQuant MS	PlasmaQuant MS Q	PlasmaQuant MS Elite S	PlasmaQuant MS Elite
Чувствительность (имп/с)/(мкг/дм ³), не менее:				
- литий (⁷ Li)	65000	80000	170000	250000
- бериллий (⁹ Be)	20000	25000	35000	50000
- кобальт (⁵⁹ Co)	400000	600000	800000	1000000
- свинец (²⁰⁸ Pb)	225000	315000	450000	580000

12.3 Относительное СКО для каждого из сигналов (RSD в Edit Replicates) рассчитывается в ПО масс-спектрометра и включается в форму отчета, либо рассчитывается по формуле

$$\sigma_{j \text{ отн}} = \frac{100}{\bar{I}_j} \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n \frac{(I_{ij} - \bar{I}_j)^2}{n-1} \right)}, \% \quad (3)$$

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала масс-спектрометра не должны превышать 3,0 %.

12.4 Значение разрешающей способности рассчитывается в ПО масс-спектрометра и не должно превышать 0,9 а.е.м. для каждой из масс (7 или 9, 59, 208 а.е.м).

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом произвольной формы.

13.2 Положительные результаты поверки оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

13.3 В случае отрицательных результатов поверки поверяемый масс-спектрометр признают непригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения

единства измерений и оформляют результаты в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или действующим на момент проведения поверки порядком.

13.4 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

Зав. лабораторией УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.В. Соби́на

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



М.Ф. Кузнецова

Приложение А
(обязательное)

Приготовление контрольного раствора

А.1 Средства измерений, посуда, реактивы, материалы

А.1.1 СО состава раствора лития – ГСО 11408-2019, массовая концентрация лития (800 – 1200) мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±0,5 % (Р=0,95).

А.1.2 СО состава раствора ионов бериллия – ГСО 7759-2000, массовая концентрация ионов бериллия (0,095 – 0,105) мг/см³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±1 % (Р = 0,95).

А.1.3 СО состава водного раствора кобальта (ИСП СО Со) – ГСО 11407-2019, массовая концентрация кобальта (800 - 1200) мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±0,5 % (Р=0,95).

А.1.4 СО состава водного раствора свинца (ИСП СО Pb) – ГСО 11409-2019, массовая концентрация свинца (800 - 1200) мг/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений СО ±0,5 % (Р=0,95).

А.1.5 Вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005.

А.1.6 Колбы 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

А.1.7 Пипетки 1-2-1 по ГОСТ 29169-91.

А.1.8 Кислота азотная по ГОСТ 11125-84.

А.1.9 Стакан стеклянный по ГОСТ 23932-90.

А.2 Процедура приготовления контрольного раствора

А.2.1 Исходные растворы ионов лития, кобальта, свинца готовят из стандартных образцов ГСО 11408-2019 (Li), ГСО 11407-2019 (Со), ГСО 11409-2019 (Pb) посредством отбора аликвот 1 см³ растворов ионов лития, кобальта и свинца с массовой концентрацией 1000 мг/дм³ в колбу вместимостью 1000 см³. Объем раствора в колбе доводят раствором азотной кислоты с массовой долей 1 % (приготовленным на основе деионизованной или дистиллированной воды по ГОСТ Р 52501-2005 и кислоты азотной квалификации ос.ч. по ГОСТ 11125-84) до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз.

Исходный раствор ионов бериллия готовят из стандартного образца ГСО 7759-2000 (Be) посредством отбора аликвоты 1 см³ раствора ионов бериллия с массовой концентрацией 0,1 мг/см³ в колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора в колбе доводят раствором азотной кислоты с массовой долей 1 % (приготовленным на основе деионизованной или дистиллированной воды по ГОСТ Р 52501-2005 и кислоты азотной квалификации ч.д.а. по ГОСТ 11125-84) до метки и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз.

Полученные растворы имеют номинальную концентрацию ионов лития, бериллия, кобальта, свинца 1 мг/дм³.

А.2.2 Контрольный раствор готовят путем отбора аликвоты 1 см³ исходного раствора, приготовленного по А.2.1, в колбу вместимостью 1000 см³. Объем раствора в колбе доводят до метки раствором азотной кислоты с массовой долей 1 % и перемешивают содержимое колбы, переворачивая ее 10 раз. Полученный раствор имеет номинальную концентрацию ионов лития, бериллия, кобальта и свинца 1 мкг/дм³.

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

$$C_1 = \frac{V_{a10}}{V_k} \cdot C_0 \cdot 1000, \quad (A.1)$$

$$C_2 = \frac{V_{a11}}{V_k} \cdot C_1 \cdot 1000, \quad (A.2)$$

где C_1 – массовая концентрация элементов в исходном растворе, мг/дм³;

C_2 - массовая концентрация элементов в контрольном растворе, мкг/дм³;
 C_0 - массовая концентрация элемента в стандартном образце, указанная в паспорте, мг/см³;
 V_{al0}, V_{al1} - объемы аликвот стандартного образца и исходного раствора соответственно, см³;
 V_k - вместимость мерной колбы, см³.
Относительная погрешность приготовления растворов находится в интервале $\pm 3\%$.