

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин

М.п.

«18» октября 2024 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Масс-спектрометр изотопный ZMS DF-TIMS-01

Методика поверки

МП-242-2595-2024

Руководитель научно-исследовательского
отдела государственных эталонов в обла-
сти физико-химических измерений

А.В. Колобова

«18» октября 2024 г.

Разработчик:

Руководитель научно-исследовательской
лаборатории государственных эталонов и
научных исследований в области измере-
ний отношений изотопов

Я.К. Чубченко

«18» октября 2024 г.

г. Санкт-Петербург
2024

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на масс-спектрометр изотопный ZMS DF-TIMS-01 зав. № 75050015 (далее – масс-спектрометр) и устанавливает методы и средства первичной поверки при вводе в эксплуатацию и после ремонта, и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость поверяемого масс-спектрометра в соответствии с ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения», к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации:

ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов;

ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

ГЭТ 196-2023 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2024 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки - прямое измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом в соответствии с ГОСТ 8.735.0-2011.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в Приложении А.

2 Перечень операций поверки средства измерений

2.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	7
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.1.4
Опробование	да	да	8.2
Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	9

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10

2.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84 до 107 кПа;
- относительная влажность воздуха от 20 до 80 %.

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К работе с масс-спектрометром и проведению поверки допускаются лица, ознакомленные с ГОСТ 15624-75, ГОСТ Р 8.795-2012, эксплуатационной документацией поверяемого масс-спектрометра и эталонных средств измерений, имеющие квалификацию не ниже инженера и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1.4 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне от $-10 ^\circ\text{C}$ до $+60 ^\circ\text{C}$ с абсолютной погрешностью $\pm 0,4 ^\circ\text{C}$; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 10 % до 95 % с абсолютной погрешностью ± 3 %;	Прибор комбинированный Testo-622, регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 53505-13

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 300 до 1200 гПа с абсолютной погрешностью ± 5 гПа	
п. 10 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	Стандартный образец изотопного состава урана, интервал допускаемых значений изотопного отношения урана-235 и урана-238 от 0,250 до 0,370 вкл.; границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения (при $P=0,95$) $\pm 0,06$ %	ГСО 7538-99 СО изотопного состава урана (СОИСУ-2600)
Примечание – Допускается использовать при поверке другие стандартные образцы и средства измерений утвержденного типа, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице		

5.2 Средства измерений, используемые при поверке, в соответствии с частью 1 статьи 9 Федерального закона от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ должны быть утвержденного типа, поверены и соответствовать требованиям методики поверки. Стандартные образцы, используемые при поверке, в соответствии с частью 2 статьи 8 Федерального закона от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ должны быть утвержденного типа и соответствовать требованиям методики поверки.

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

6.1.1 Помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.1.2 Концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88.

6.1.3 При проведении поверки должны быть соблюдены требования безопасности, изложенные в руководстве по эксплуатации на масс-спектрометр.

6.1.4 При работе с масс-спектрометром необходимо соблюдать общие требования безопасности «Об утверждении Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей электрической энергии», утверждённые приказом Министерства энергетики РФ от 12 августа 2022 г. № 811, и «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», утверждённые приказом Минтруда России от 15.12.2020 г. № 903н.

7 Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

- комплектность масс-спектрометра соответствует требованиям РЭ (при первичной поверке);

- отсутствие механических повреждений (трещин, вмятин, окисленных контактов и др.), влияющих на работоспособность масс-спектрометра и безопасность;

- наличие маркировки масс-спектрометра согласно требованиям РЭ.

7.2 Масс-спектрометр считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

8.1.1 Подготавливают поверяемый масс-спектрометр и средства поверки к работе согласно требованиям эксплуатационной документации.

8.1.2 Проверяют наличие и сроки действия паспортов на используемые стандартные образцы.

8.1.3 Выдерживают в помещении, в котором будет проводиться поверка, стандартные образцы и средства поверки в течение не менее 24 ч, поверяемый масс-спектрометр - не менее 2 ч.

8.1.4 Выполняют контроль условий поверки

Контроль условий поверки выполняется путём сравнения показаний средств поверки, указанных в п. 5.1, с требованиями, указанными в п. 3.

Результаты проверки считают положительными, если условия поверки соответствуют условиям, приведенным в п. 3.1 настоящей методики поверки.

8.1.5 Приготавливают контрольный раствор стандартного образца ГСО 7538-99 с массовой концентрацией урана 100 мг/дм^3 . Для этого пробу ГСО 7541-99 массой 0,1 г растворяют в 10 см^3 концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор разбавляют тридистиллированной водой таким образом, чтобы общий объём полученного контрольного раствора составил 1 дм^3 . После этого контрольный раствор тщательно перемешивают.

8.2 Опробование

8.2.1 Проверка общего функционирования

Проверку общего функционирования масс-спектрометра (отсутствие аварийной индикации, отсутствие видимого накала ионизационных лент) проводят в процессе тестирования при включении в соответствии с РЭ.

8.2.2 Результаты проверки считают положительными, если все технические тесты завершились успешно и отсутствуют сообщения об отказах.

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Проверка программного обеспечения (далее – ПО) масс-спектрометра проводится путём установления соответствия ПО масс-спектрометра, представленного на поверку, тому ПО, которое было зафиксировано (внесено в описание типа) при испытаниях в целях утверждения типа.

9.2 Проверка соответствия ПО осуществляется следующим образом: окно с номером версии ПО выводится на монитор при помощи перехода на информационную вкладку Help/About. Вывод номера версии (идентификационного номера) встроенного ПО на экран монитора приведен на рисунке 1.

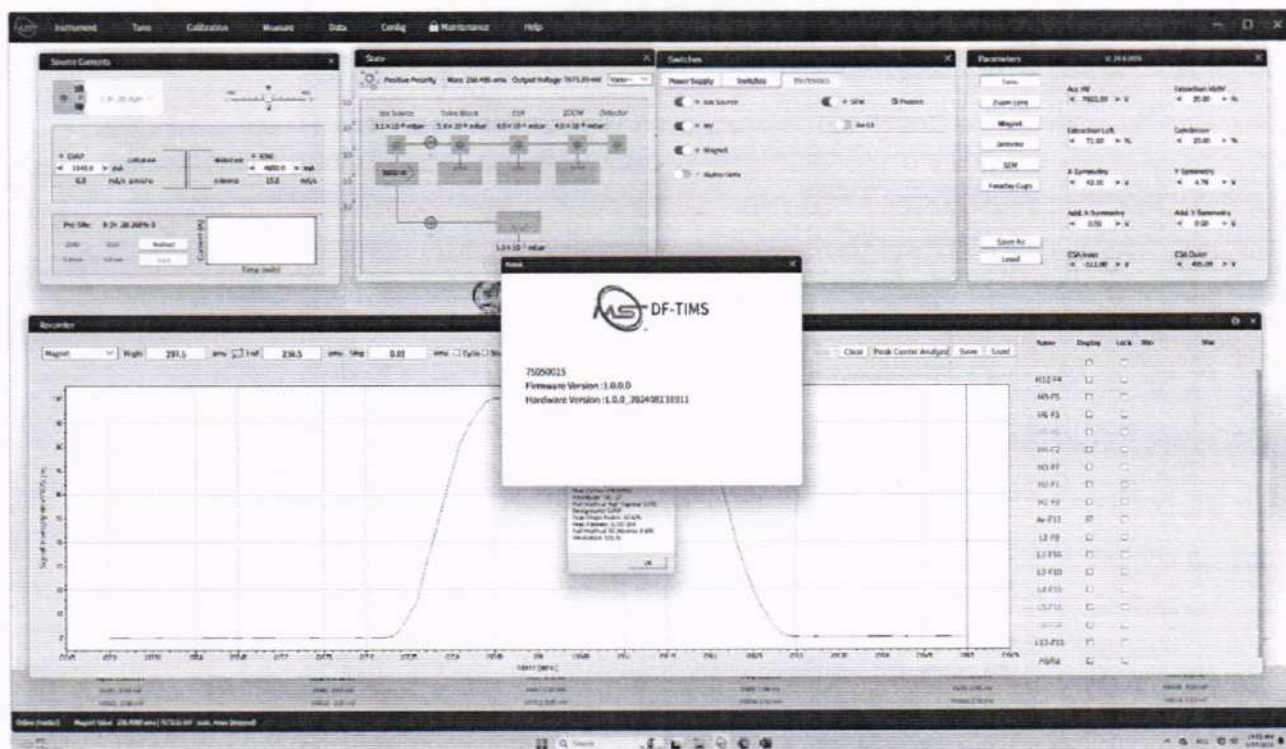


Рисунок 1 – Вид окна с версией ПО

9.3 Масс-спектрометр считается выдержавшим проверку по п. 9, если идентификационные данные ПО соответствуют идентификационным данным ПО, указанным в Таблице А1 Приложения А.

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

10.1 Определение разрешающей способности R

Для определения разрешающей способности масс-спектрометра необходимо добиться стабильного ионного тока по любому выбранному изотопу массой M. Просканировать диапазон $M-0,5 \dots M+0,5$ с количеством шагов не менее 100 и временем интеграции на каждом шаге не менее 0,1 секунды. Вывести полученный спектр на печать. Значение разрешающей способности R рассчитывается по формуле:

$$R = M/\Delta M, \quad (1)$$

где M – масса выбранного изотопа, ΔM – ширина пика в массовых числах на высоте 10 % от максимальной интенсивности.

Результаты определения считают положительными, если значение разрешающей способности R составляет не менее 460.

10.2 Определение СКО выходных сигналов

Нанести аликвоты контрольного раствора (п. 8.1.5) на тугоплавкие ленты в количестве 10 штук.

В ПО прибора составить и запустить алгоритм измерения отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ с внутренней нормализацией по отношению изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ для коррекции фракционирования. Провести 10 измерений с использованием одного и того же контрольного раствора.

Рассчитать СКО выходных сигналов по формуле:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где x_k – измеренное значение в ряду из $n=10$ значений,

$\bar{x}$ – среднее арифметическое из $n=10$ измеренных значений.

Результат определения считают положительным, если СКО выходных сигналов не превышает предела, указанного в таблице А.2 Приложения А.

10.3 Определение абсолютной погрешности измерений отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

В ПО прибора составить и запустить алгоритм измерения изотопного отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Нанести контрольный раствор (п. 8.1.5) на тугоплавкую ленту таким образом, чтобы интенсивность сигналов изотопов ^{235}U и ^{238}U была не менее 3 В. Выполнить 10 измерений.

Значение абсолютной погрешности Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = |I_{\text{изм}} - I_{\text{ист}}|, \quad (3)$$

где $I_{\text{ист}}$ – значение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, указанное в паспорте ГСО;

$I_{\text{изм}}$ – измеренное значение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Результат определения считают положительным, если значение абсолютной погрешности Δ не превышает пределов, указанных в таблице А.2 Приложения А.

10.4 Подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям

Масс-спектрометр признают соответствующим метрологическим требованиям, если результаты проверок по пп. 7 и 8 положительные, а результаты проверок по пп. 9 и 10 соответствуют требованиям, приведенным в Приложении А.

11 Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки. Рекомендуемая форма протокола поверки приведена в приложении Б.

11.2 Масс-спектрометр, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению. При отрицательных результатах масс-спектрометр не допускают к применению.

11.3 Результаты поверки средства измерений подтверждаются сведениями о результатах поверки средства измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, выдается свидетельство о поверке средства измерений или извещение о непригодности к применению средства измерений.

Приложение А

(обязательное)

Таблица А1 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	DF-TIMS
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.0.0.0

Таблица А2 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазон массовых чисел, а.е.м.	от 2 до 350
Разрешающая способность R^1 , не менее	460
СКО выходных сигналов, не более	0,0005
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений отношения изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\pm 0,001$
¹⁾ $R=M/\Delta M$ на уровне 10 % от максимальной интенсивности во всем диапазоне масс	

Приложение Б
(рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Наименование СИ _____
 Вид поверки (первичная/периодическая) _____
 Владелец _____
 Зав. № _____

Дата выпуска _____
 Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений _____
 Наименование нормативного документа по поверке _____
 Средства поверки _____
 Дата поверки _____
 Условия поверки:
 температура окружающей среды _____
 относительная влажность воздуха _____
 атмосферное давление _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

Операция поверки	Пункт методики поверки	Допускаемое значение параметра	Установленное значение параметра
Внешний осмотр	7	в соответствии с п. 7	
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	8.1.4	в соответствии с п. 8.1.4	
Опробование	8.2	в соответствии с п. 8.2	
Проверка программного обеспечения средства измерений	9	в соответствии с п. 9	
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10	в соответствии с п. 10	

Заключение _____

Поверитель _____