



УТВЕРЖДАЮ
Зам.директора ФГУП
«ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

Ю.А.Кустиков

28 марта 2016 г.

Хромато-масс-спектрометры газовые
7010 GC/MS Triple Quadrupole System

Методика поверки

МП-242- 1965 -2016

з.р. 64393-16

Руководитель отдела
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

Л.А. Конопелько

Ст. научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

М.А. Мешалкин

Санкт-Петербург

2016

Настоящая методика поверки распространяется на хромато-масс-спектрометры газовые 7010 GC/MS Triple Quadrupole System (далее — хромато-масс-спектрометры) фирмы «Agilent Technologies», США и устанавливает методы и средства их первичной поверки (до ввода в эксплуатацию или после ремонта) и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год.

1. Операции поверки

При проведении поверки выполняются операции, указанные в таблице 1.

Таблица 2

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций	
		при первичной поверке	при периодической
Подготовка к поверке	5	+	+
Внешний осмотр и опробование	6.1	+	+
Подтверждение соответствия ПО	6.2	+	+
Определение метрологических характеристик	6.3		
- определение чувствительности (отношение сигнал/шум)	6.3.1	+	+
- определение относительного СКО выходного сигнала	6.3.2	+	+
Определение метрологических характеристик по документу на методику выполнения измерений ⁽²⁾	—	—	+ ⁽¹⁾

Примечания:

¹⁾ Проводится по заявке владельца прибора (при наличии стандартизированной (аттестованной) методики/методик выполнения измерений с использованием хромато-масс-спектрометра). В этом случае п.6.4 не выполняется

²⁾ Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Хромато-масс-спектрометры состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации», допускается проводить периодическую поверку в соответствии с разделами «Контроль точности» аттестованных государственными научными метрологическими центрами методик выполнения измерений (далее – МВИ) или разделов «Контроль точности (погрешности, прецизионности, неопределенности)» или «Обработка результатов измерений» стандартизированных МВИ, реализованных на поверяемом приборе.

2. Средства поверки

2.1. При проведении поверки используются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, вещества:

Средства измерений:

- весы лабораторные высокой точности по ГОСТ 53228 с максимальной нагрузкой 20 или 200 г;
- микрошприцы «Газохром –101», объемом 1×10^{-3} см³, ТУ 25.05-2152-75¹;
- микрошприцы МШ-10М, объемом 10×10^{-3} см³, ТУ 2.833.106¹;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 (ГОСТ 1770-74);
- пипетки типа 6-2-1, 6-2-2 6-2-5 (ГОСТ 29227-91);

Стандартные образцы для приготовления поверочных растворов:

¹ допускается применение шприцов других производителей с аналогичными параметрами.

- стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

Растворители:

- изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.

2.2. При проведении поверки допускается использовать другие аналогичные ГСО, вспомогательные средства поверки и средства измерений с метрологическими характеристиками не хуже вышеприведенных, допущенные к применению в РФ в установленном порядке.

3. Требования к квалификации поверителей

3.1. К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хромато-масс-спектрометра и детекторов (далее — РЭ) и методику поверки. Для снятия данных при поверке допускается участие операторов, обслуживающих хромато-масс-спектрометр (под контролем поверителя).

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°C.
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) не более 80%.
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа.
- 4.4. Напряжение питания 220^{+22}_{-33} В.
- 4.5. Частота переменного тока 50 ± 1 Гц.

5. Подготовка к поверке

5.1. Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- приготовлены поверочные растворы согласно п. 6.3.1.3 и 6.3.2.1 настоящей методики;
- проведена проверка герметичности газовых линий хромато-масс-спектрометра согласно РЭ.

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр и опробование

6.1.1. При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- отсутствие механических повреждений корпуса;
- целостность индикаторов;
- четкость маркировки.

6.1.2. Опробование (самотестирование прибора) проводится в автоматическом режиме после включения прибора и запуска программы. Прибор допускается к дальнейшему проведению поверки, если результаты автоматического тестирования положительные.

6.2. Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.1. Определение номера версии программного обеспечения.

Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде «Help». В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «About», в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана приведена на рисунке 1.

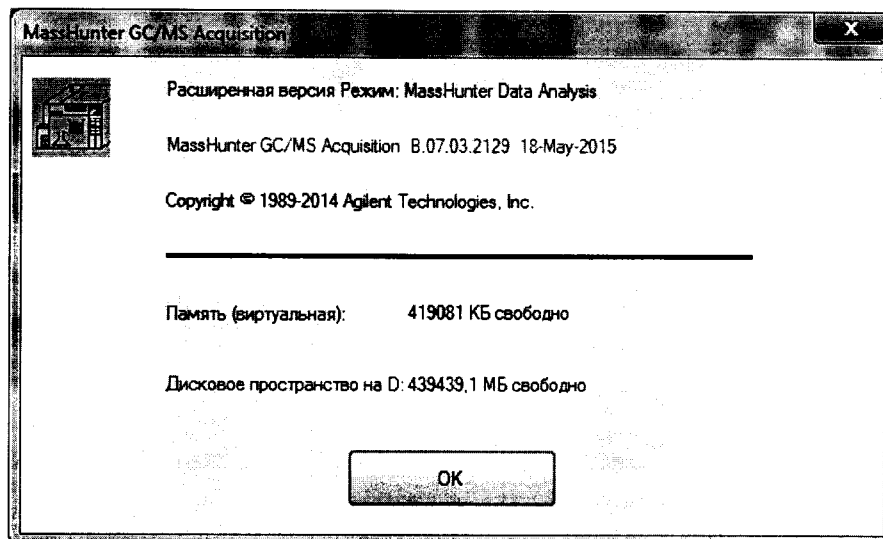


Рис.1. Окно с идентификационными данными программы MassHunter

6.2.2. Хромато-масс-спектрометр считается выдержавшим поверку по п. 6.2, если номер версии ПО - В.07.03 или выше. Версия ПО может содержать дополнительные маркировки.

6.3. Определение метрологических характеристик

6.3.1. Определение чувствительности (отношения сигнал/шум).

6.3.1.1. Определение выполняется при следующих условиях:

Режим программирования давления в испарителе (режим Pulsed Splitless):	
Начальное давление 25 psi	0,5 мин
Сдув в канал деления потока 50 мл	1,0 мин
Режим сохранения газа	откл
Режим сдува с септы стандартный:	
Скорость потока сдува с септы	3,0 мл/мин
Температура:	
Испарителя	300 °C
Интерфейса МСД	250 °C
Источника ионов МСД	230 °C
Квадруполей МСД	150 °C
Режим программирования температуры колонки:	
Начальная температура 45 °C	2,25 мин
Конечная температура 200 °C	5,0 мин
Скорость нагрева	40 °C/мин
Время уравнивания термостат колонок	0,25 мин
Расход газа-носителя (гелия в режиме постоянного потока)	1,2 мл/мин
Скорость потока газа в соударительной ячейке	
азот	1,5 мл/мин
гелий	2,25 мл/мин
При регистрации сигнала МСД используется режим сбора данных-MRM:	
Родительский ион	283,8 m/z
Дочерний ион	213,7 m/z
Время задержки	50 мс
Энергия соударения	30 В

Коэффициент усиления на электронном умножителе	100
Разрешение первого и второго квадруполя	wide
Задержка растворителя	3,0 мин

6.3.1.2. Определение отношения сигнал/шум проводится после прогрева прибора и проведения автоматической настройки МСД.

6.3.1.3. Для определения отношения сигнал/шум используется контрольный раствор гексахлорбензол/изооктан с концентрацией гексахлорбензола 1 мкг/л (1 пг/мм³). Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А.

6.3.1.4. Объем вводимой пробы – 1 мм³.

6.3.1.5. Ввести пробу в инжектор микрошприцом (допускается использовать автосамплер) и с помощью программного обеспечения определить отношение сигнал/шум, по высоте пика (режим выделенного иона - EIC (Extract Ion Chromatogram), по дочернему иону m/z 213,7 (m/z родительского иона 283,8) и размах шума (расстояние от минимума до максимума шумовой полосы (Peak-to-Peak) в области прилегающей к пику.

6.3.1.6. Повторить действия, указанные в п. 6.3.1.5 еще четыре раза.

6.3.1.7. Используя данные, полученные в п.6.3.1.5 вычислить отношение сигнал/шум (N) вручную по формуле:

$$N = \frac{H_{\text{сигн}}}{H_{\text{шум}}} \quad (1)$$

где: $H_{\text{сигн}}$ – высота пика, у.е.

$H_{\text{шум}}$ – размах шума на ровном участке хроматограммы в области прилегающей пику, у.е.

6.3.1.8. За отношение сигнал/шум принимают наименьшее значение из ряда отношений сигнал/шум, полученных при выполнении п. 6.3.1.7

6.3.1.9. Результаты поверки по п.6.3.1 считаются положительными, если отношение сигнал/шум, определенное в п. 6.3.1.8, не менее 1000:1.

6.3.2 Определение относительного СКО выходного сигнала

6.3.2.1. Определение СКО проводят по контрольному раствору гексахлорбензол/изооктан с массовой концентрацией гексахлорбензола 1 мкг/л.

6.3.2.2. Условия, при которых проводятся определения, указаны в п. 6.3.1.1.

6.3.2.3. Объем вводимой пробы – 1 мм³.

6.3.2.4. Последовательно ввести пробу в инжектор микрошприцом (допускается использовать автосамплер), зафиксировать время удерживания и площадь пика дочернего иона (режим выделенного иона - EIC (Extract Ion Chromatogram), по дочернему иону m/z 213,7 (m/z родительского иона 283,8). Повторяют операцию пять раз. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

6.3.2.5. С помощью программного обеспечения прибора определить относительное СКО выходного сигнала по площади пика и времени удерживания.

6.3.2.6. Возможно провести расчет СКО вручную по формуле:

$$S_r = \frac{100}{N} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (N - N_k)^2}{n-1}}, \% \quad (2)$$

где: N – среднее арифметическое результатов n- измерений;

N_k – k-е значение результата измерений;

n – число измерений.

6.3.2.7. Результаты поверки по п.6.3.2 считаются положительными, если значение относительного СКО выходного сигнала не превышает 8,0 % по площади пика и 2,0 % по времени удерживания.

7. Оформление результатов поверки

7.1. По результатам поверки оформляется протокол, рекомендуемая форма которого указана в Приложении Б.

7.2. Хромато-масс-спектрометры, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными.

7.3. При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

7.4. Хромато-масс-спектрометры, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности.

Методика приготовления поверочных растворов

1. Средства измерений, материалы и реактивы

1.1. Стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

1.2. Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.

1.3. Весы аналитические, специального класса точности, с пределом взвешивания от 20 до 210 г, погрешность взвешивания $\pm 0,0005$ г.1.4. Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³ с притертой пробкой 2-ого класса точности по ГОСТ 1770-74.1.5. Пипетки вместимостью 1,0 и 10,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.

2. Процедура приготовления контрольных растворов

2.1. Приготовление раствора 10 мг/л (раствор «А»)

2.1.1 Раствор готовят объемно-весовым способом.

2.1.2. На аналитических весах взвешивают 10 мг гексахлорбензола.

2.1.3 Навеску переносят в колбу вместимостью 1000 мл (2 кл., ГОСТ 1770) заполненную приблизительно на 700 мл изооктаном.

2.1.4. Доводят объем смеси в колбе до метки изооктаном.

2.1.5. Полученный раствор «А» имеет массовую концентрацию контрольного вещества 10 мг/л.

2.1.6. Раствор «А» с массовой концентрацией 10 мг/л гексахлорбензола используется для приготовления контрольного растворов 1 мкг/л.

2.1.7. Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации, вычисляют используя следующую формулу:

$$C_{li} = C_{oi} \cdot \frac{V_{oi}}{V_k}, \quad (\text{A.1})$$

где: C_{oi} - действительное значение концентрации компонента в растворе, используемом в качестве исходного для разбавления мг/дм³.

V_{oi} - объем раствора, используемом в качестве исходного для разбавления.

V_k - общий объем приготовленного раствора (1000 см³).

C_{li} - расчетная (требуемая) концентрация компонента в контрольном растворе.

ПРОТОКОЛ
Хромато-масс-спектрометр _____
ЗАВ.№ _____

Принадлежит _____ ИНН _____

Поверка проведена по:
 Методике поверки

Сведения о методике измерений²

Средства поверки _____

Условия поверки

Температура окружающего воздуха, °С

Относительная влажность окружающего воздуха

Атмосферное давление, кПа

Внешний осмотр _____

Опробование _____

Проверка соответствия ПО _____

Определение отношения сигнал/шум

№ измерения	Размах шума, у.е.	Высота пика, у.е.	Отношение сигнал/шум
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r)

№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		

² Если поверка проводится согласно МИ 2531-99

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %