




УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

К.В. Гоголинский


30 сентября 2016 г.

Хромато-масс-спектрометры газовые
GCMS-QP2020
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-2018-2016

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


Л.А. Конопелько

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


М.А. Мешалкин

Настоящая методика поверки распространяется на хромато-масс-спектрометры газовые – GCMS-QP2020 (далее — хромато-масс-спектрометры) 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

1.1 При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в табл.1.

Таблица 1- Операции поверки

N п/ п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность Проведения	
			до ввода в эксплуатацию и после ремонта	в эксплуатации
1.	Подготовка к поверке	5	да	да
2.	Внешний осмотр и опробование	6.1	да	да
3.	Проверка соответствия ПО	6.2	да	да
4.	Определение метрологических характеристик.	6.3	да	да

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 $1 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 25.05-2152-75¹;
- микрошприцы МШ-10М, объемом $10 \cdot 10^{-3}$ 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:

- стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008;
- стандартный образец бензофенона ГСО 7894-2001.

Растворитель:

- гексан-н кв. не ниже «хч» по ТУ 2631-158-44493179-13.

2.2. При проведении поверки допускается использовать другие аналогичные ГСО, растворители, 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 (далее — РЭ) и методику поверки и имеющие удостоверение поверителя. Для снятия данных при поверке допускается участие операторов, обслуживающих хромато-масс-спектрометр (под контролем поверителя).

¹ допускается применение шприцов других производителей с аналогичными параметрами.

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от плюс 18 до плюс 25°C.
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) не более 70%.
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа.
- 4.4. Напряжение питания 230±5%, В 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 указаниям п. 6.3.3.2 и 6.3.4.1 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 показывающих приборов;
- четкость маркировки.

6.1.2. Опробование (самотестирование прибора) проводится в автоматическом режиме после включения питания. В случае успешного прохождения тестирования на дисплее появляется стартовое окно программы управления прибором.

6.2. Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.1. Подтверждение соответствия программного обеспечения заключается в проверке номера версии программного обеспечения.

6.2.1.1. Проверка номера осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде «Help» (Помощь). В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «About» (О программе), в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с окном «About» с номером версии программного обеспечения приведена на рисунке 1.

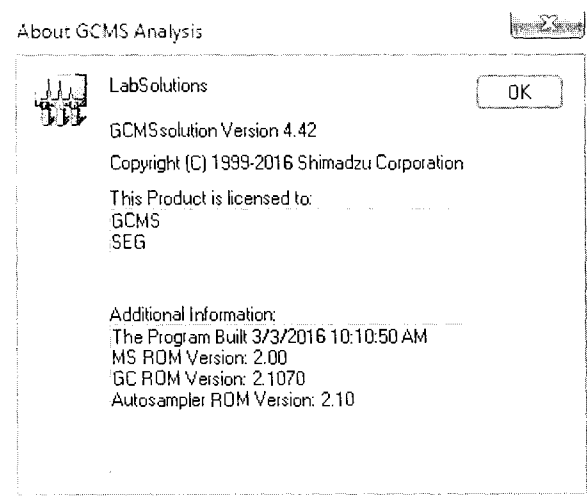


Рисунок 1 – Окно «About» (О программе)

6.2.1.2. Хромато-масс-спектрометр считается прошедшим поверку по п. 6.2.1, если номер версии ПО не ниже 4.30.

6.3. Определение метрологических характеристик

6.3.1. Определение выполняется при параметрах прибора, указанных в таблице 2.

Таблица 2- Параметры прибора

Параметр	Ионизация		
	Электронный удар	Положительная химическая	Отрицательная химическая
Газ-носитель	Гелий		
Режим потока газа	Постоянный поток		
Расход газа-носителя	50 мл/мин		
Температурная программа термостата колонки	Для режима «электронный удар» и «отрицательная химическая ионизация»: 50 °С - 1 мин, нагрев до температуры 200 °С со скоростью нагрева 40 °С/мин, затем нагрев от температуры 200°С до температуры 250 °С со скоростью нагрева 15 °С/мин Для режима «положительная химическая ионизация»: 80 °С - 2 мин, нагрев до температуры 280 °С со скоростью нагрева 30 °С/мин, затем выдержка при температуре 280 °С в течение 5 мин		
Температура испарителя	250 °С		
Режим работы испарителя	Splitless		
Температура источника	200 °С		
Температура интерфейса	250 °С		
Газ-реагент	-	Метан, изо-бутан	
Давление газа-реагента	-	Изо-бутан 80 кПа (0, 75 bar) Метан 300 кПа	
Режим работы масс-спектрометра (Scan Type)	Scan		
Диапазон сканирования m/z	От 200 до 300	От 100 до 250	От 200 до 300
Время сканирования (Scan time)	200 мс	600 мс	200 мс
Используемая хроматографическая колонка:	Rtx-5MS (30 м/0,25мм/0,25мкм)		

- время отсечки растворителя (solvent cut time) – 3 минуты;
- выбор области шума – ручной; на плоской части линии шума не имеющей выбросов.
- область шума – не более 0,5 минуты;
- алгоритм расчета шума – RMS;
- сигнал – высота пика;
- для источников ионов с химической ионизацией определение проводится с одним газом-реагентом, используемым в текущий период эксплуатации прибора.
- объем вводимой пробы – 1 мм³.

6.3.2. Основной порядок действий с программным обеспечением прибора указан в приложении Б к настоящей методике.

6.3.3. Определение отношения сигнал/шум

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

6.3.3.2. Для определения отношения сигнал/шум используются следующие поверочные растворы:

- гексахлорбензол в гексане 10 пг/мкл. Используется для детектора с источником ионизации электронным ударом и источником с отрицательной химической ионизацией.
- бензофенон в гексане 100 пг/мкл. Используется для детектора с источником с положительной химической ионизацией.

Методика приготовления поверочных растворов приведена в приложении А.

6.3.3.3. Ввести пробу в инжектор микрошприцом (допускается использовать автодозатор) сохранить файл результата измерения. При использовании программы обработки результатов GCMSsolution postrun с помощью команд Tools⇒Calculate S/N определить отношение сигнал/шум:

- по иону m/z 284 для гексахлорбензола;
- по иону m/z 183 для бензофенона.

Результат определения будет выведен в таблице на экране. Порядок действий при определении указан в приложении Б к настоящей методике.

6.3.3.4. Действия, указанные в п. 6.3.3.3, выполнить еще 2 раза.

6.3.3.5. За значение отношения сигнал/шум принимают наименьшее значение из ряда значений, полученных при выполнении п. 6.3.3.3 и п. 6.3.3.4.

6.3.3.6. Результаты проверки по п.6.3.3 считаются положительными, если отношение сигнал/шум, определенное в п. 6.3.3.5, не менее указанного в таблице 3.

Таблица 3- Наименьшее допускаемое отношение сигнал/шум.

№п/п	Источник ионов	Наименьшее допускаемое отношение сигнал/шум (контрольное вещество, масса пробы)
1	Электронный удар	500 (гексахлорбензол, 10 пг)
2	Положительная химическая ионизация (газ реагент метан)	300 (бензофенон, 100 пг),
3	Положительная химическая ионизация (газ реагент изо-бутан)	300 (бензофенон, 100 пг),
4	Отрицательная химическая ионизация (газ реагент метан)	2000 (гексахлорбензол, 10 пг)
5	Отрицательная химическая ионизация (газ реагент изо-бутан)	2000 (гексахлорбензол, 10 пг)

6.3.4. Определение относительного СКО выходного сигнала.

6.3.4.1. Определение СКО проводят по следующим поверочным растворам:

- гексахлорбензол в гексане с массовой концентрацией гексахлорбензола 100 пг/мкл. Используется для детектора с источником ионизации электронным ударом и с источником с отрицательной химической ионизацией (газ реагент метан или изо-бутан).
- бензофенон в гексане с массовой концентрацией бензофенона 100 пг/мкл. Используется для детектора с источником с отрицательной химической ионизацией (газ реагент метан или изо-бутан).

Методика приготовления поверочных растворов приведена в приложении А.

6.3.4.2. Параметры прибора при которых проводится определение указаны в п. 6.3.1.

6.3.4.3. Ввести пробу в инжектор микрошприцом (допускается использовать автодозатор), зафиксировать время удерживания и площадь пика контрольного вещества, соответствующего источнику ионизации. Повторить операцию несколько раз до получения пяти достоверных измерений. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21 и ГОСТ Р 8.736-2011), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений. С помощью программного обеспечения результаты измерений записать в виде файлов.

6.3.4.4. С помощью программного обеспечения прибора или таблиц EXCEL вычислить относительное СКО выходного сигнала по площади пика и времени удерживания.

6.3.4.5. Возможно провести расчет с помощью СКО вручную по формуле:

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

где: N – среднее арифметическое результатов n - измерений;

N_k – k -е значение результата измерений;

n – число измерений.

6.3.4.6. Результаты испытаний по п.6.3.4 считают положительными, если значение относительного СКО выходного сигнала не превышает 7,0 % по площади пика и 0,4 % по времени удерживания для источников ионов с электронным ударом и с отрицательной химической ионизации и 10 % по площади пика и 0,4 % по времени удерживания для источника ионов с положительной химической ионизацией.

7. Оформление результатов поверки

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

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. Стандартный образец бензофенона ГСО 7894-2001.
- 1.3. Гексан кв. «хч» по ТУ 2631-158-44493179-13.
- 1.4. Весы аналитические, специального класса точности, с пределом взвешивания от 20 до 210 г, погрешность взвешивания $\pm 0,0005$ г.
- 1.5. Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³ с притертой пробкой 2-ого класса точности по ГОСТ 1770-74.
- 1.6. Пипетки вместимостью 1,0 и 10,0 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.

2. Процедура приготовления поверочных 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 (или бензофенона).
 - 2.1.3 Навеску переносят в колбу вместимостью 1000 мл (2 кл., ГОСТ 1770) заполненную приблизительно на 700 мл гексаном.
 - 2.1.4. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.
 - 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 поверочных растворов 10 мкг/л (10 пг/мм³) и 100 мкг/л методом последовательного объемного разбавления гексаном (при необходимости в два этапа).
 - 2.1.7. Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации, вычисляют используя следующую формулу:

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

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 поверочном растворе.

Основной порядок действий при работе с программой GCMSsolution real time:

1. Открыть метод (или создать метод при его отсутствии)
2. Заполнить окно паспорта пробы
3. Установить образец в автодозатор (или подготовить шприц с пробой)
4. Нажать кнопку «Start».
5. После окончания измерений сохранить результат в файле.
6. Для расчета отношения сигнал шум открыть файл с результатом измерения в программе обработки GCMSsolution post run и использовать для расчетов встроенный в программу калькулятор (Tools⇒Calculate S/N).
7. Для расчета СКО выходного сигнала использовать электронные таблицы EXCEL или программное обеспечение к прибору.

ПРОТОКОЛ
Хромато-масс-спектрометр газовый GCMS-QP2020
ЗАВ.№ _____

Принадлежит _____ ИНН _____

Поверка проведена по
Методике поверки _____

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	Результат определения предела отношения сигнал/шум	Допускаемое значение отношения сигнал/шум, не менее
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r)

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

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), %

Вывод _____

Поверитель _____

Дата _____