

2015 г.

Методика поверки

1.p.60730-15

Москва,
2015 г.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на масс-спектрометры JMS (модификации JMS-Q1050GC, JMS-T100LP, JMS-GCMATE II) фирмы JEOL Ltd., Япония, (далее – масс-спектрометры) и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.3.019-80. Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности.

ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

3 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1. Операции, выполняемые при проведении поверки.

№ п/ п	Наименование операций	Раздел	Обязательность проведения операций при	
			первичной поверке	периодической поверке
1	Внешний осмотр, проверка комплектности.	8.1	да	да
2	Проверка работоспособности масс-спектрометра, проверка программного обеспечения.	8.2	да	да
4	Определение разрешающей способности масс-спектрометра.	8.3.1	да	да
5	Определение погрешности измерений массовых чисел.	8.3.2	да	да
6	Определение предела обнаружения по резерпину	8.3.3	да	да

4 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки применяется резерпин (Фармакопейная статья ФС № 423267-96).

4.2 Допускается использование других средств поверки, по характеристикам не уступающим указанным.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении поверки соблюдают требования ГОСТ 12.3.019-80. Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К проведению поверки допускаются лица:

- имеющие опыт работы с масс-спектрометрами;
- прошедшие обучение и имеющие удостоверение поверителя;
- изучившие техническое описание и руководство по эксплуатации масс-спектрометра и методику его поверки.

7 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

7.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| - диапазон температур окружающего воздуха, °С | от 10 до 35; |
| - диапазон относительной влажности окружающего воздуха при температуре 25 оС, % | от 20 до 80; |
| - диапазон атмосферного давления, кПа | от 84 до 106; |
| - напряжение питания от однофазной сети переменного тока, В | от 220 до 240; |
| - частота сети питания, Гц | 50 ± 1. |

7.2 Подготовку масс-спектрометра к работе провести в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.3 Перед проведением поверки масс-спектрометр должен быть полностью включен в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выдержан во включенном состоянии не менее 4 часов.

8 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

8.1 Внешний осмотр, проверка комплектности

8.1.1 При проведении внешнего осмотра и проверке комплектности должно быть установлено соответствие масс-спектрометра следующим требованиям:

- наличие товарного знака изготовителя, порядковый номер, год изготовления;
- прочность закрепления, плавность действия и обеспечение надежности фиксации всех органов управления;
- соответствие функциональному назначению и четкость всех надписей на органах управления и индикации;
- наружная поверхность не должна иметь следов механических повреждений, которые могут влиять на работу масс-спектрометра;
- чистота и целостность разъемов;
- соединительные провода должны быть исправными;
- комплектность масс-спектрометра должна соответствовать комплектности, указанной в эксплуатационной документации.

8.1.2 Результаты внешнего осмотра и проверки комплектности масс-спектрометра считают положительными, если выполняются все требования п. 8.1.1.

8.2 Проверка работоспособности масс-спектрометра, проверка программного обеспечения

8.2.1 В соответствии с инструкцией по эксплуатации включить масс-спектрометр, убедиться в наличии связи между управляющей ПЭВМ масс-спектрометром.

8.2.2. Убедится в соответствии с инструкцией по эксплуатации в наличие рабочего остаточного давления в масс-спектрометре.

8.3.3. Произвести операцию автоматической настройки шкалы масс. Результатом этой операции должен быть генерируемый управляющей программой отчет об успешном выполнении автонастройки.

8.2.4 На жестком диске компьютера, подключенного к масс-спектрометру открыть директорию управляющей программы (название программы для различных модификаций указаны в таблице 2, колонка «Название управляющей программы»). Найти в отрывшейся директории файл, указанный в таблице 2 в колонке «Название файла» для данной модификации масс-спектрометра. Используя алгоритм вычисления цифрового идентификатора по ГОСТ Р 34.11-94, определить контрольную сумму указанного файла.

Таблица 2.

Модификация масс-спектрометра	Название управляющей программы	Название файла	Цифровой идентификатор ПО
JMS-Q1050GC	NovaSpec	MGCCont	5F06FD3254FBBEEBC4C96F 495C602BE2C3D54C1334AD F7F271279B67928ECEA5
JMS-T100LP JMS-GCMATE II	Mass Hunter	MassCenter	565F1D629B52821D5542A00 02BA5B3851857B74F395566 A7D44E392B41E24BF9

8.2.5 Результат поверки является положительным, если результаты проверок по пп. 8.2.1–8.2.3 положительные и полученные контрольные суммы (цифровые идентификаторы) соответствует сведениям, приведенным в описании типа на масс-спектрометры (см. табл. 2.).

8.3 Определение метрологических характеристик

8.3.1 Определение разрешающей способности масс-спектрометра

8.3.1.1. Непосредственно перед проведением измерений разрешающей способности провести процедуру автоматической настройка масс-спектрометра по калибровочному веществу, предусмотренному инструкцией по эксплуатации.

8.3.1.2. С помощью шприца вместимостью 10 мкл ввести раствор резерпина:

- для модификации JMS-Q1050GC с концентрацией 10 пг/мкл,
- для модификаций JMS-T100LP и JMS-GCMATE II с концентрацией 100 пг/мкл.

8.3.1.3. Используя управляющую программу записать масс-спектр в диапазоне от 590 до 630 а.е.м.

8.3.1.4. Вывести полученный масс-спектр в файл, произвести вычитание фона. Вычислить полную ширину молекулярного пика резерпина на половине высоты (ПШПВ) Δm_{50} (см. рисунок 1).

8.3.1.5. Вычислить разрешающую способность масс-спектрометра по формуле:

$$R = \frac{M_{mol}}{\Delta m_{50}} \quad , \quad (1)$$

где R – разрешающая способность масс-спектрометра;

M_{mol} – масса молекулярного иона резерпина, а.е.м.;

Δm_{50} – ПШПВ молекулярного пика резерпина, вычисленная в п. 8.3.1.4, а.е.м.

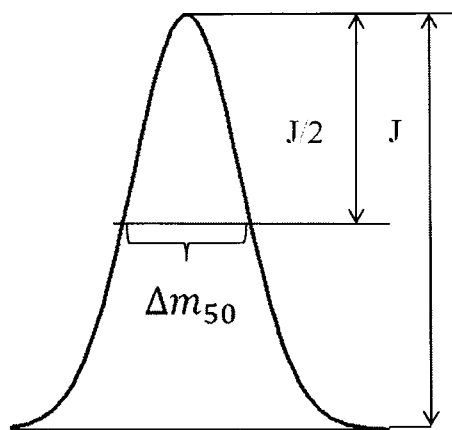


Рисунок 1. ПППВ масс-спектрального пика

J – интенсивность пика после вычитания фона.

Масса молекулярного иона в зависимости от способа ионизации различается. В случае ионизации электронным ударом (модификации JMS-Q1050GC и JMS-GCMATE II) масса положительного иона молекулы резерпина = 608,2738 а.е.м., при химической ионизации (все модели) или ионизации в электроспрее (модель JMS-T100LP) масса протонированного положительного молекулярного иона = 609, 2817 а.е.м.

8.3.1.6 Масс-спектрометр считается годным, если разрешающая способность, вычисленная по формуле (1) не менее:

- 5000 для модификации JMS-Q1050GC;
- 6500 для модификации JMS-T100LP;
- 5500 для модификации JMS-GCMATE II.

8.3.2 Определение погрешности измерений массовых чисел

8.3.2.1 Непосредственно перед проведением измерений провести процедуру автоматической настройки масс-спектрометра по калибровочному веществу, предусмотренному инструкцией по эксплуатации.

8.3.2.2 С помощью шприца вместимостью 10 мкл вести раствор резерпина:

- для модификации JMS-Q1050GC с концентрацией 10 пг/мкл,
- для модификаций JMS-T100LP и JMS-GCMATE II с концентрацией 100 пг/мкл.

8.3.2.3 Произвести измерение положения молекулярного пика резерпина в соответствии с инструкцией по эксплуатации для проверяемой модификации масс-спектрометра.

8.3.2.4 Повторить операции по пп. 8.3.2.2 – 8.3.2.3 10 раз. В результате будет получено 10 значений положения молекулярного пика резерпина .

8.3.2.5 Вычисление доверительных границ погрешности результатов измерений провести в соответствии с ГОСТ Р 8.736-2011. Вычислить результат измерений положения молекулярного пика резерпина по формуле:

$$- , \quad (2)$$

где – результат измерений положения молекулярного пика резерпина, а.е.м.;

$n = 10$ – число измерений положения молекулярного пика резерпина (см. п. 8.3.2.4);
 m_i – результат i -го измерения положения молекулярного пика резерпина, а.е.м.,
 $(i = 1, 2, \dots, 10)$.

Среднее квадратическое отклонение результата измерений положения молекулярного пика резерпина $S_{\bar{m}}$ вычислить по формуле:

$$S_{\bar{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}{n(n-1)}}, \quad (3)$$

где $S_{\bar{m}}$ – среднее квадратическое отклонение результата измерений положения молекулярного пика резерпина, а.е.м;

\bar{m} – результат измерений положения молекулярного пика резерпина, вычисленный по формуле (2), а.е.м;

m_i – результат i -го измерения ($i = 1, 2, \dots, 10$), а.е.м.;

$n = 10$ – число измерений (см. п. 8.3.2.4).

Доверительные границы случайной погрешности ε вычислить по формуле:

$$\varepsilon = t S_{\bar{m}}, \quad (4)$$

где ε – доверительные границы случайной погрешности, мкм;

$t = 2,262$ – коэффициент Стьюдента для 10 измерений и доверительной вероятности $P = 0,95$;

$S_{\bar{m}}$ – среднее квадратическое отклонение результата измерений положения молекулярного пика резерпина, а.е.м., вычисленное по формуле (3);

Границы относительной погрешности измерений линейных размеров (без учета знака) для доверительной вероятности $P = 0,95$ вычислить по формуле:

$$\delta = \frac{1}{\bar{m}} \cdot K \sqrt{\frac{(|\bar{m} - M_{mol}| + |\Delta_{ref}|)^2}{3} + S_{\bar{m}}^2} \cdot 10^6, \quad (5)$$

где δ – границы относительной погрешности измерений положения молекулярного пика резерпина, млн^{-1} ;

\bar{m} – результат измерений положения молекулярного пика резерпина, вычисленный по формуле (2), а.е.м.;

ε – доверительные границы случайной погрешности, а.е.м, вычисленные по формуле (4);

M_{mol} – значение положения молекулярного пика резерпин (значения в зависимости от способа ионизации приведены в п. 8.3.1.5), а.е.м;

$\Delta_{ref} = 0,001$ а. е. м. – погрешность положения молекулярного пика резерпина.

$S_{\bar{m}}$ – среднее квадратическое отклонение положения молекулярного пика резерпина, вычисленное по формуле (3), а.е.м.

Коэффициент K в соотношении (5) вычислить по формуле:

$$K = \frac{\varepsilon + (|\bar{m} - M_{mol}| + |\Delta_{ref}|)}{S_{\bar{m}} + \frac{(|\bar{m} - M_{mol}| + |\Delta_{ref}|)}{\sqrt{3}}}, \quad (6)$$

где \bar{m} – результат измерений положения молекулярного пика резерпина, вычисленный по формуле (2), а.е.м.;

ε – доверительные границы случайной погрешности, а.е.м, вычисленные по формуле (4);

M_{mol} – положение молекулярного пика резерпина (значения в зависимости от способа ионизации приведены в п. 8.3.1.5), а.е.м;

$\Delta_{ref} = 0,001$ а. е. м. – погрешность положения молекулярного пика резерпина;

$S_{\bar{m}}$ – среднее квадратическое отклонение результата измерений положения молекулярного пика резерпина, а.е.м., вычисленное по формуле (3).

8.3.2.6 Масс-спектрометр считается годным, если величина δ не превышает 5 млн^{-1} для всех модификаций.

8.3.3 Определение предела обнаружения по резерпину

8.3.3.1 С помощью шприца вместимостью 10 мкл вести раствор резерпина:

- для модификации JMS-Q1050GC с концентрацией 1 пг/мкл,
- для модификаций JMS-T100LP и JMS-GCMATE II с концентрацией 50 пг/мкл.

8.3.3.2 Определить с помощью программного обеспечения масс-спектрометра отношение сигнал/шум на молекулярном пике резерпина.

8.3.3.3 Масс-спектрометр считается годным, если отношение сигнал шум при указанных в п.8.3.3.1 концентрациях резерпина не менее 70:1 для модификации JMS-Q1050GC и 10:1 для модификаций JMS-T100LP и JMS-GCMATE II. При выполнении этого условий предел обнаружения по резерпину устанавливают:

- для модификации JMS-Q1050GC 1 пг/мкл;
- для модификаций JMS-T100LP и JMS-GCMATE II 50 пг/мкл.

9 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

9.1 Результаты поверки оформляются протоколом (форма протокола приведены в Приложении А), который хранится в организации, проводившей поверку.

9.2 Масс-спектрометр, удовлетворяющий требованиям настоящей методики, признают годным к применению и на него выдают свидетельство о поверке установленной формы.

9.3 При отрицательных результатах поверки процедуру поверки следует повторить. Если повторные результаты поверки окажутся неудовлетворительными, то прибор запрещают к применению и выдают извещение о непригодности с указанием причин.

Главный научный сотрудник ОАО «НИЦПВ»,
доктор физ.-мат. наук, профессор

М.Н.Филиппов

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма протокола поверки масс-спектрометра JEOL

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ №__ (от__)

1. Средство измерений: масс-спектрометр JEOL, модификация _____

Принадлежит _____

2. Заводской номер _____

3. Предприятие изготовитель: фирма JEOL, Япония

4. Условия поверки:

- время начала поверки _____ час. _____ мин.
- время окончания поверки _____ час. _____ мин.
- температура окружающего воздуха в начале поверки _____ °С;
- температура окружающего воздуха по окончании поверки _____ °С;
- относительная влажность воздуха _____ %;
- напряжение питания сети _____ В;
- частота питающей сети _____ Гц.

5. Средства поверки:

Резерпин (Фармакопейная статья ФС № 423267-96).

Операции поверки

5.1 Внешний осмотр, проверка комплектности

Вывод: _____

5.2 Проверка работоспособности микроскопа, проверка программного обеспечения

Вывод _____

5.3 Определение метрологических характеристик

Наименование параметра	Пункт методики поверки	Единица измерений.	Допустимое значение	Измеренное значение	Вывод о соответствии
Разрешающая способность масс-спектрометра	8.3.1	б/р	> 5000		
Погрешность измерений массовых чисел	8.3.2	млн ⁻¹	< 5		
Предела обнаружения по резерпину	8.3.3	пг/мкл	< 1		

Заключение: По результатам поверки масс-спектрометр JEOL, модификация _____ зав. № _____, признан **годным** **негодным** (нужное подчеркнуть) к эксплуатации.

Поверитель: _____

подпись

ФИО

«_____» _____ 20 ____ г.