

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»

Заместитель генерального директора

Е. П. Кривцов



А.Н. Пронин

31 октября 2024 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Хромато-масс-спектрометры газовые
GSQ-500

Методика поверки

МП-242-2575-2024

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

М.А. Мешалкин

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Перечень операций поверки	3
3. Требования к условиям проведения поверки	4
4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку	4
5. Метрологические и технические требования к средствам поверки	4
6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки	5
7. Внешний осмотр	5
8. Подготовка к поверке и опробование	6
9. Проверка программного обеспечения средства измерений	6
10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	7
11. Оформление результатов поверки	9
ПРИЛОЖЕНИЕ А	10
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	11

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хромато-масс-спектрометры газовые GSQ-500 (далее – спектрометры) и устанавливает методы и средства их поверки.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого спектрометра к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации на спектрометрах методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации по ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»:

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 величины, функционально связанной с величиной, воспроизводимой стандартным образцом.

2. Перечень операций поверки

2.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	Первичной поверке	Периодической поверке	
1	2	3	4
Внешний осмотр	да	да	п. 7
Подготовка к поверке и опробование	да	да	п. 8
Контроль условий поверки	да	да	п. 8.1.1
Проверка программного обеспечения	да	да	п. 9

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям: - определение отношения сигнал/шум			п.10
- определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	п. 10.2
- подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	да	да	п. 10.3
	да	да	п. 10.4

3. Требования к условиям проведения поверки

- 3.1. При проведении поверки соблюдают следующие климатические условия:

 - температура окружающего воздуха, °С от + 17 до + 28;
 - относительная влажность воздуха, % не более 75.

3.2. При проведении поверки не допускаются механические воздействия на спектрометр и отклонения от рабочего положения, а также не допускается наличие пыли и паров агрессивных веществ, вызывающих коррозию.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

- 4.1. К проведению поверки допускаются лица, изучившие методику поверки средств измерений, руководство по эксплуатации спектрометров, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке и имеющие навыки работы со средствами измерений, основанными на спектроскопических методах.

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

- 5.1. При проведении поверки применяют средства поверки согласно 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
1	2	3
п. 8 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры и относительной влажности окружающего воздуха с диапазонами измерений, охватывающими условия поверки по п. 3 и абсолютной погрешностью измерения температуры не более $\pm 1,0$ °C и абсолютной погрешностью измерения относительной влажности не более $\pm 5,0$ %.	Прибор комбинированный Testo 608-H1 (рег. № в ФИФ по ОЕИ № 53505-13).

Продолжение таблицы 2

1	2	3
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям	Стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола. Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли гексахлорбензола от 98,0 % до 100,0 %, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ не более $\pm 1,0 \%$. Микрошиприц для хроматографии, обеспечивающий дозирование пробы 1 мм^3	Стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008 Микрошиприц для газовой хроматографии SGE-Chromatec (рег.№ в ФИФ по ОЕИ 39206-08)
	Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83. Колбы мерные вместимостью 1000 см^3 и 100 см^3 не хуже второго класса точности по ГОСТ 1770-74. Пипетки градуированные вместимостью 0,5; 1,0; 5,0 см^3 не хуже второго класса точности по ГОСТ 29227-91. Весы по ГОСТ OIML R 76-1-2011 специального класса точности, с пределом взвешивания не менее чем от 1 мг до 50 г.	

- 5.2. Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь актуальную запись о поверке в ФИФ по ОЕИ, а стандартные образцы иметь действующие паспорта.
- 5.3. Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого средства измерений с точностью, необходимой для подтверждения его метрологических характеристик.
- 5.4. При приготовлении контрольных растворов (в качестве растворителя) используется изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

- 6.1. При проведении поверки спектрометров должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда и Социальной защиты России от 15.12.2020 №903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0-75, а также требования руководства по эксплуатации спектрометров.

7. Внешний осмотр

- 7.1. При внешнем осмотре устанавливают соответствие спектрометров следующим требованиям:
- отсутствие видимых дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки;
 - исправность органов управления;
 - соответствие внешнего вида спектрометра сведениям, приведённым в описании типа;
 - четкость обозначений и маркировки.
- 7.2. Спектрометры считаются выдержавшими внешний осмотр, если они соответствуют указанным выше требованиям.

7.3. В случае, если при внешнем осмотре спектрометра выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

8. Подготовка к поверке и опробование

8.1. Подготовка к поверке

8.1.1. Перед проведением поверки следует изучить руководство по эксплуатации спектрометра (далее – РЭ) и настоящую методику поверки, провести контроль соответствия условий поверки требованиям раздела 3, а также обеспечить выполнение требований техники безопасности согласно разделу 6 настоящей методики поверки.

8.1.2. Подготавливают средства поверки, перечисленные в разделе 5 настоящей методики поверки.

8.1.3. Подготавливают поверяемый спектрометр в соответствии с РЭ.

8.1.4. Перед проведением процедур по определению метрологических характеристик выдерживают спектрометр не менее 2 часов в условиях, указанных в п. 3 настоящей методики поверки.

8.1.5. Готовят контрольный раствор в соответствии с Приложением А к настоящей методике поверки.

8.2. Опробование

8.2.1. Опробование спектрометра проводится в автоматическом режиме после включения питания. Результаты опробования считают положительными, если после включения питания спектрометра и после запуска управляющего программного обеспечения открывается главное окно программного обеспечения и отсутствуют сообщения об ошибках.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1. Проводят проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее по тексту п. 9 – ПО).

Идентификационное наименование и версия автономного ПО определяются после запуска ПО. Для получения информации о версии ПО MiniGCMS из главного окна ПО необходимо перейти в окно «Справка», в котором будут показаны сведения о ПО.

Для получения информации о версии ПО GCMS Data Analysis из главного окна ПО необходимо перейти в окно «Справка», в котором будут показаны сведения о ПО.

9.2. Результат проверки считают положительным, если идентификационное наименование и версия ПО соответствует данным, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные (признаки) ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
Идентификационное наименование ПО	MiniGCMS	GCMS Data Analysis
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.x.x.xxx ¹⁾	1.x.xxxx.xxxxxx ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	–	–

¹⁾ Номер версии записывается в виде метрологически значимой (неизменяемой) части ПО, указанной в виде цифрового обозначения в начале номера версии, и последующим рядом цифр, принимающих значения от 0 до 9, которые описывают модификации ПО (обозначенных буквами «x»).

10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям

10.1 Определение отношения сигнал/шум и относительного СКО выходного сигнала проводится при следующих условиях:

- время инжекции 45 с;
- хроматографическая колонка - DB-1MS (30м/0,25 мм/0,25 мкм);
- вид ионизации – электронный удар;
- ввод пробы осуществляется в режиме «без деления потока»;
- расход газа-носителя (гелия) - 1 мл/мин в режиме постоянного потока;
- температура испарителя – 250 °C;
- температура интерфейса МС – 240 °C;
- температура источника ионов – 250 °C;
- режим программирования температуры термостата колонок: 60 °C - 2 мин, конечная температура 200 °C – 5 мин; скорость нагрева 20 °C/мин;
- параметры сканирования: SIM 142, 284, 286;
- задержка хроматограммы – 4 минуты;
- выбор шумовых зон и полосы шума - вручную;
- вид шума – RMS (среднеквадратичный);
- вывод данных в отчет: время выхода, площадь пика.

Вид вкладок и полей задания значений параметров программного обеспечения приведен в приложении Б.

10.2. Определение отношения сигнал/шум.

10.2.1. Запустить ПО MiniGCMS, нажать кнопки «Продвинутый пользователь», «Новый метод». В методе задать условия, указанные в п. 10.1.

10.2.2. Вернуться в главное окно ПО MiniGCMS, последовательно выполнить следующие команды «Выбрать метод», «Выбрать и доставить», «Перенести в интерфейс выполнения», «Начать». После появления на дисплее сообщения «Готов» ввести в инжектор с помощью микроширица 1 мкл контрольного раствора, указанного в п. 8.1.5 настоящей методики поверки. По окончании измерения результат будет сохранен в виде файла данных. Измерения выполнить два раза.

10.2.3. Запустить ПО GCMS Data Analysis. Открыть файлы с результатами измерений, полученными в п. 10.2.2. Выполнить команду «Извлечь ион» (рисунок 1) и зафиксировать отношение сигнал/шум для m/z 284 путем выполнения команды «Вычислить отношение сигнал/шум». Полученный результат может быть выведен в виде pdf файла с помощью команды «Сформировать отчет».

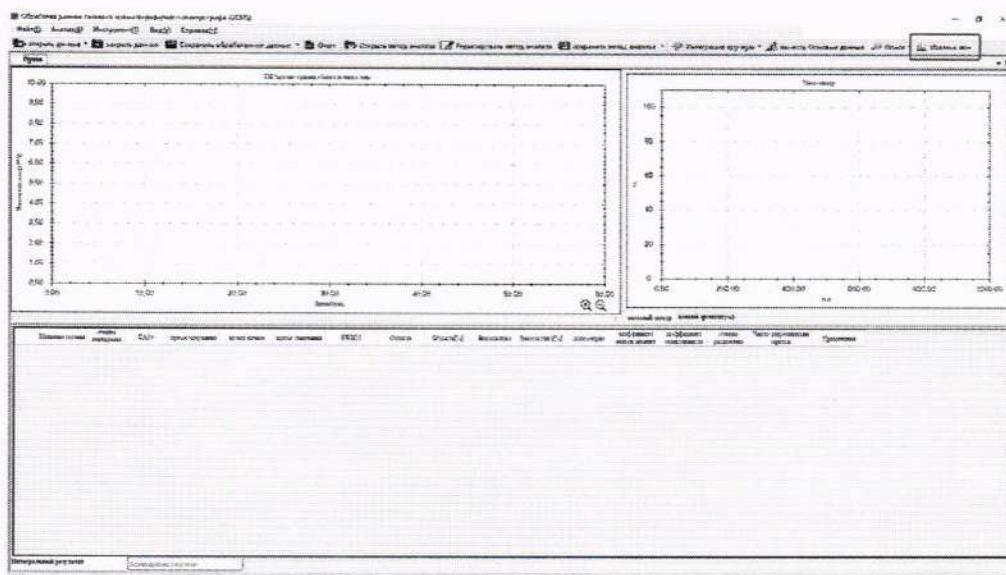


Рисунок 1 – Окно ПО GCMS Data Analysis

10.3. Определение относительного СКО выходного сигнала

10.3.1. В ПО MiniGCMS последовательно выполнить следующие команды «Выбрать метод», «Выбрать и доставить», «Перенести в интерфейс выполнения», «Начать». После появления на дисплее сообщения «Готов» ввести в инжектор с помощью микроширица 1 мкл контрольного раствора, указанного в п. 8.1.5 настоящей методики поверки. По окончании измерения результат будет сохранен в виде файла данных. Измерения выполнить еще пять раз.

10.3.2. Для каждого полученного результата измерений открыть файлы с данными, полученными при выполнении п.10.3.1, в ПО GCMS Data Analysis и с помощью команды «Извлечь ион» зафиксировать площади пиков и время выхода для m/z 284, которые будут выведены в нижней секции окна программы GCMS Data Analysis (рисунок 1).

10.3.3. Обработать полученные результаты в соответствии с указаниями, приведенными в пунктах 10.3.3.1 и 10.3.3.2.

10.3.3.1. Используя данные, полученные в п. 10.3.1, рассчитать ОСКО выходного сигнала по площади пиков и времени удерживания. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить, как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21; ГОСТ Р 8.736-2011), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.3.3.2. Расчет ОСКО проводят либо с помощью программного обеспечения спектрометра, либо в электронных таблицах (например, MS Excel или др.), либо вручную по формуле:

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

где: N – среднее арифметическое результатов n - измерений;

N_k – k-е значение результата измерений;

n – число измерений.

10.4. Подтверждение соответствия спектрометра метрологическим требованиям

10.4.1. Результаты поверки по п.10.2 считаются положительными, если отношение сигнал/шум не менее 1000 для наименьшего из двух полученных значений отношения сигнал/шум.

10.4.2. Результаты поверки по п. 10.3 считаются положительными, если полученные значения относительного СКО площади пика и времени удерживания соответствуют требованиям, указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Пределевые допускаемые значения СКО выходного сигнала

Наименование характеристики	Значение
ОСКО площади пика, %, не более	10
ОСКО времени удерживания, % не более	5,0

11. Оформление результатов поверки

11.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

11.2. Сведения о результатах поверки СИ передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации.

11.3. При положительных результатах поверки по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие спектрометра требованиям методики поверки, к которому прилагают протокол поверки. Нанесение знака поверки на спектрометр не предусмотрено.

11.4. При отрицательных результатах поверки спектрометр к применению не допускают, по заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)
Методика приготовления контрольных растворов

1. Средства измерений, материалы и реактивы

- 1.1. Стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008.
- 1.2. Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.
- 1.3. Весы по ГОСТ ОИМЛ R 76-1-2011 специального класса точности, с пределами взвешивания не менее чем от 1 мг до 10 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 вместительностью 1000 мл (2 кл., ГОСТ 1770), заполненную приблизительно на 700 мл изооктаном.
 - 2.1.4. Доводят объем смеси в колбе до метки 1000 мл 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 раствора 100 пг/мкл методом последовательного объемного разбавления изооктаном (в два этапа).
 - 2.1.7. Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации, вычисляют, используя следующую формулу:

$$C_1 = C_{0i} \cdot \frac{V_{0i}}{V_k}, \quad (A.1)$$

где C_{0i} - действительное значение концентрации компонента в растворе, используемого в качестве исходного для разбавления, мг/дм³;

V_{0i} - объем раствора, используемого в качестве исходного для разбавления;

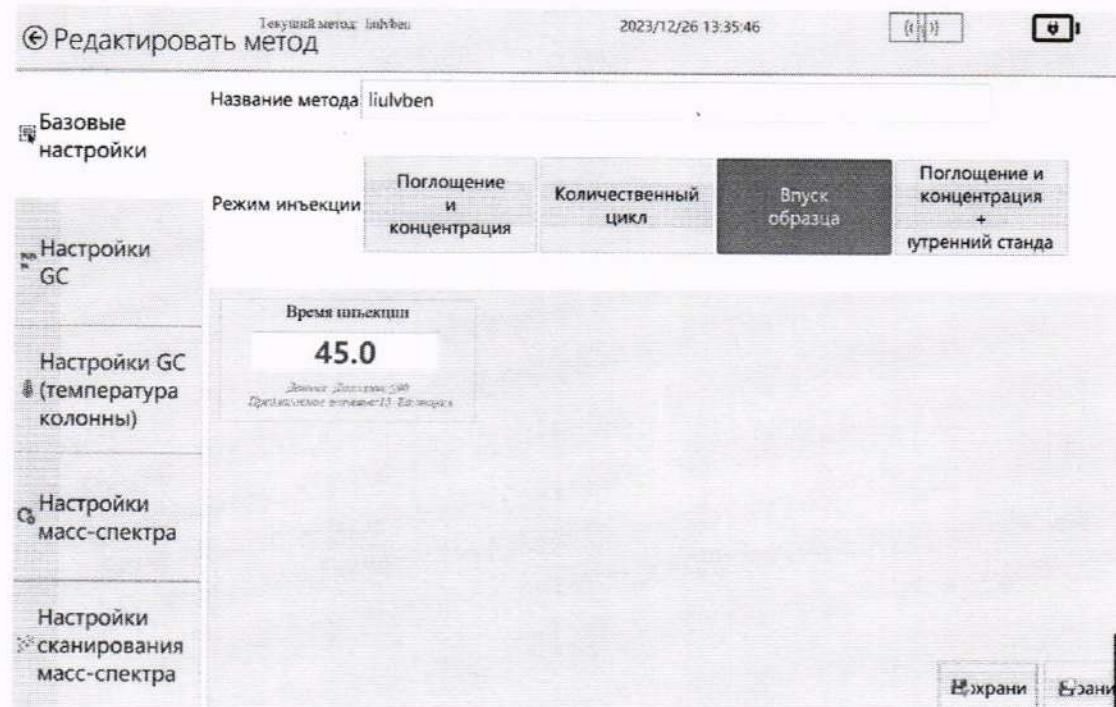
V_k - общий объем приготовленного раствора (1000 см³);

C_1 - расчетная (требуемая) концентрация компонента в контрольном растворе.

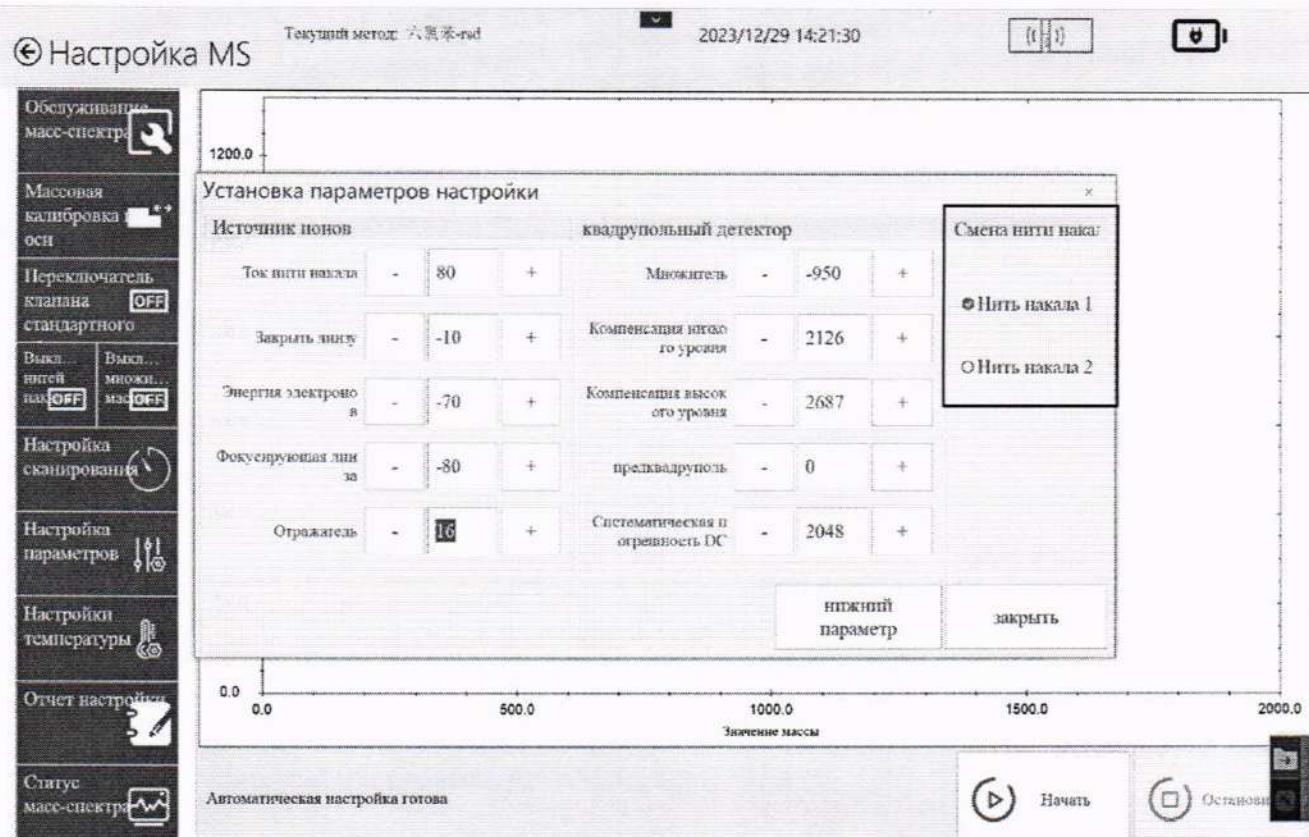
Относительная погрешность приготовления контрольного раствора не более ±5 %

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

Вид окон и вкладок задания параметров спектрометра в приложении MiniGCMS



- вид ионизации – электронный удар;



- ввод пробы осуществляется в режиме «без деления потока»;

Текущий метод: lulyben 2023/12/26 13:36:21

Редактировать метод

Базовые настройки	Температура впуска 250.0 Диапазон 240-280 Предыдущее значение: 195 Единицы: °C	Поток колонны 1.0 Диапазон Диапазон 0.1-5 Предыдущее значение: 3.6 Деление на 1000
Настройки GC	Поток продувки 30.0 Диапазон Диапазон 1-100 Предыдущее значение: 49 Единицы: л/мин	Температура клашанной коробки 100.0 Диапазон Диапазон 50-150 Предыдущее значение: 100 Единицы: °C
Настройки GC (температура колонны)	Коэффициент деления потока 20.0 Диапазон Диапазон 1-100 Предыдущее значение: 20 Единицы: 1/100 Требуется ли включать <input checked="" type="checkbox"/> Не включено	Давление импульса 20.0 Диапазон Диапазон 1-40 Предыдущее значение: 20 Единицы: бар Требуется ли включать <input checked="" type="checkbox"/> Не включено
Настройки масс-спектра		
Настройки сканирования масс-спектра		

Можрани Бэзани

-расход газа-носителя (гелия) – 1 мл/мин в режиме постоянного потока;

Текущий метод: lulyben 2023/12/26 13:36:21

Редактировать метод

Базовые настройки	Температура впуска 250.0 Диапазон Диапазон 240-280 Предыдущее значение: 195 Единицы: °C	Поток колонны 1.0 Диапазон Диапазон 0.1-5 Предыдущее значение: 3.6 Единицы: м/мин
Настройки GC	Поток продувки 30.0 Диапазон Диапазон 1-100 Предыдущее значение: 49 Единицы: л/мин	Температура клашанной коробки 100.0 Диапазон Диапазон 50-150 Предыдущее значение: 100 Единицы: °C
Настройки GC (температура колонны)	Коэффициент деления потока 20.0 Диапазон Диапазон 1-100 Предыдущее значение: 20 Единицы: 1/100 Требуется ли включать <input checked="" type="checkbox"/> Не включено	Давление импульса 20.0 Диапазон Диапазон 1-40 Предыдущее значение: 20 Единицы: бар Требуется ли включать <input checked="" type="checkbox"/> Не включено
Настройки масс-спектра		
Настройки сканирования масс-спектра		

Можрани Бэзани

- температура испарителя – 250 °C;

Текущий метод: 1a1vben 2023/12/26 13:36:21

Редактировать метод

Базовые настройки

Настройки GC

Настройки GC (температура колонны)

Настройки масс-спектра

Настройки сканирования масс-спектра

Температура выпуска
250.0
Данные Документ: 280
Предполагаемое значение: 190 Единица: °C

Поток колонны
1.0
Данные Документ: 2
Предполагаемое значение: 0.5 Единица: м³/мин

Поток продувки
30.0
Данные Документ: 270
Предполагаемое значение: 19 Единица: л/мин

Температура клапанной коробки
100.0
Данные Документ: 150
Предполагаемое значение: 100 Единица: °C

Коэффициент деления потока
20.0
Данные Документ: 260
Предполагаемое значение: 20 Единица: –

Давление импульса
20.0
Данные Документ: 240
Предполагаемое значение: 20 Единица: дБ

Сохранить

Сохранить

- температура интерфейса МСДМФМ – 240 °C;

Текущий метод: 1a1vben 2023/12/26 13:37:42

Редактировать метод

Базовые настройки

Настройки GC

Настройки GC (температура колонны)

Настройки масс-спектра

Задержка на выход растворителя
4.0
Данные Документ: 280
Предполагаемое значение: 4 Единица: мин

Температура источника ионов
240.0
Данные Документ: 250
Предполагаемое значение: 250 Единица: °C

Температура линии передачи
250.0
Данные Документ: 250
Предполагаемое значение: 200 Единица: °C

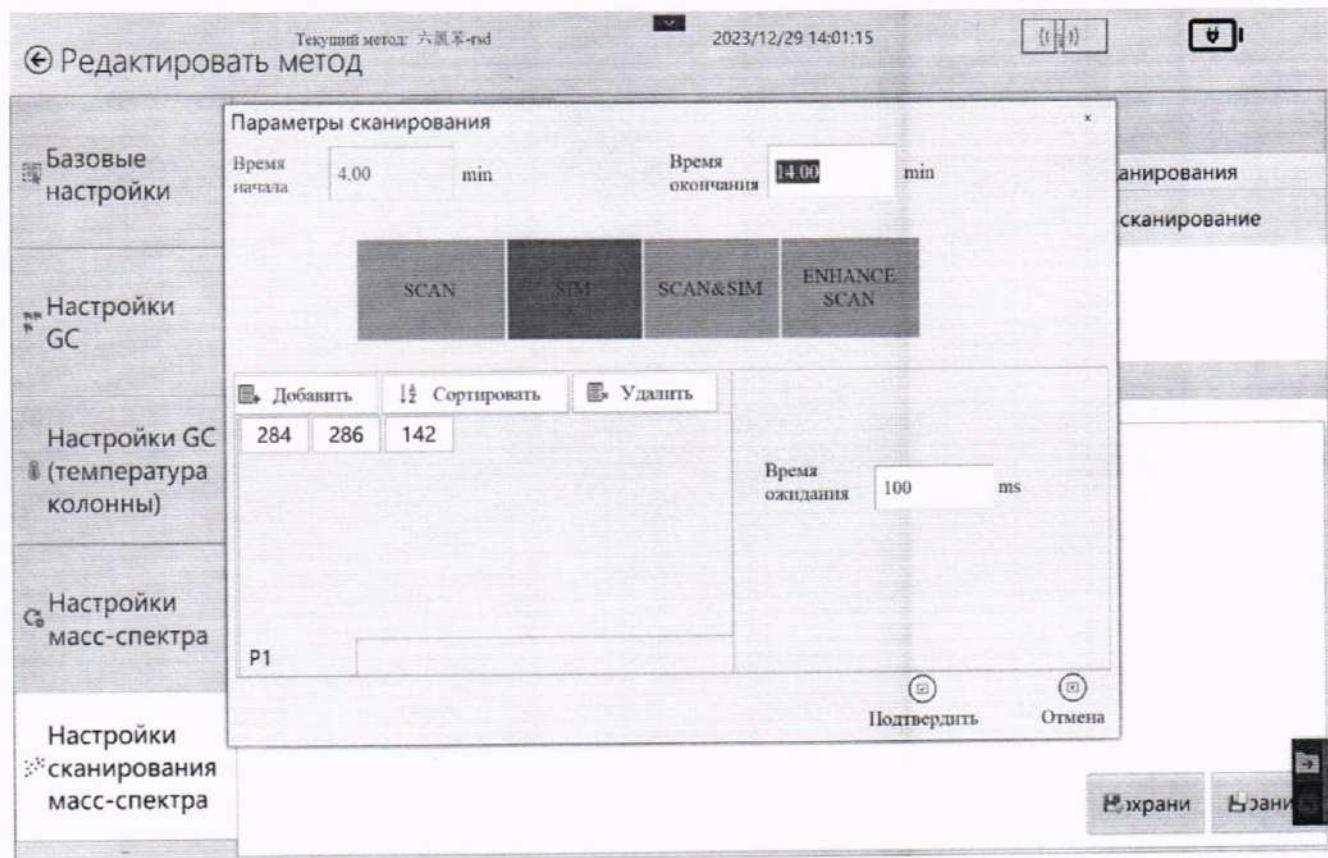
Напряжение множителя
200.0
Данные Документ: 150
Предполагаемое значение: 150 Единица: В

- температура источника ионов – 250 °C;

-режим программирования температуры термостата колонок: 60 °C - 2 мин, конечная температура 200 °C – 5 мин; скорость нагрева 20 °C/мин.

Программа температур	°C/min	Следующая температура	Время выдержки	Длительность выполнения
Исходный статус		60	2.00	2.00
порядок 1	20	200	5.00	14.00
порядок 2				
порядок 3				
порядок 4				
порядок 5				
порядок 6				
Прогон после		60	0.00	14.00

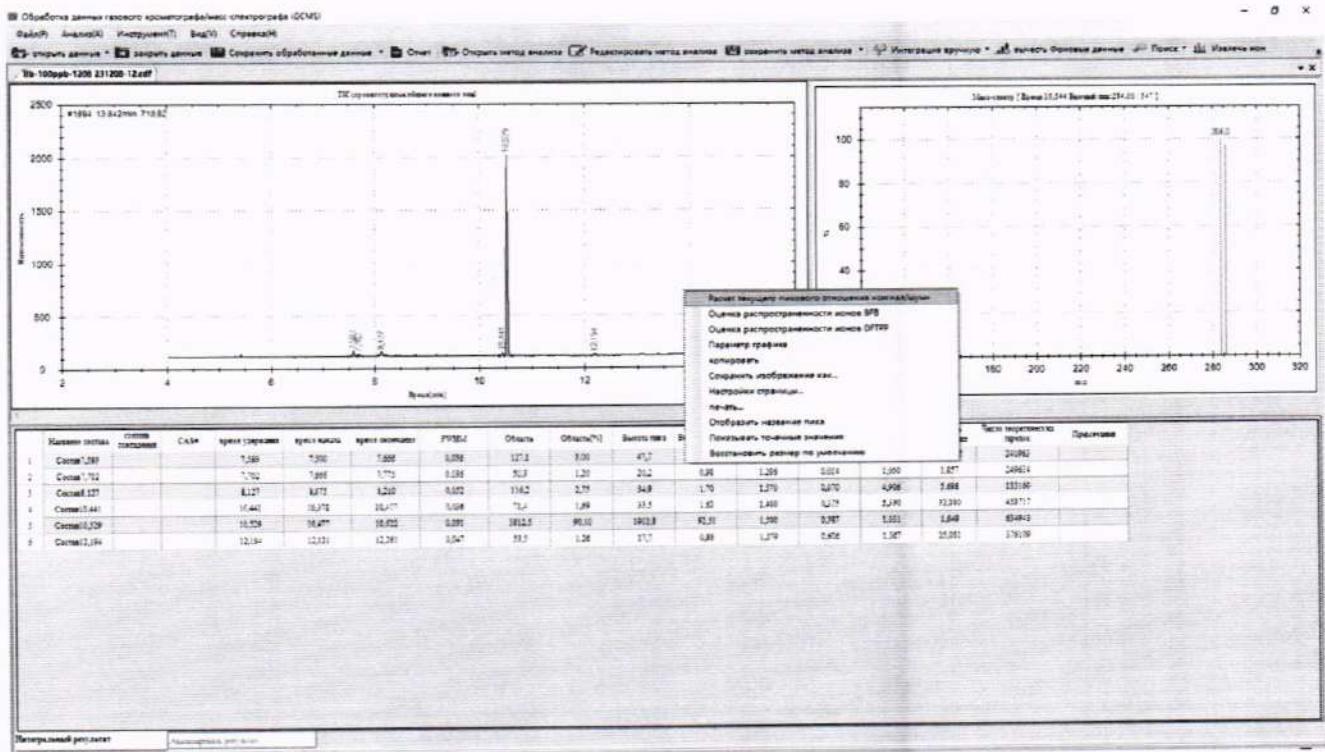
SIM: 142, 284,286



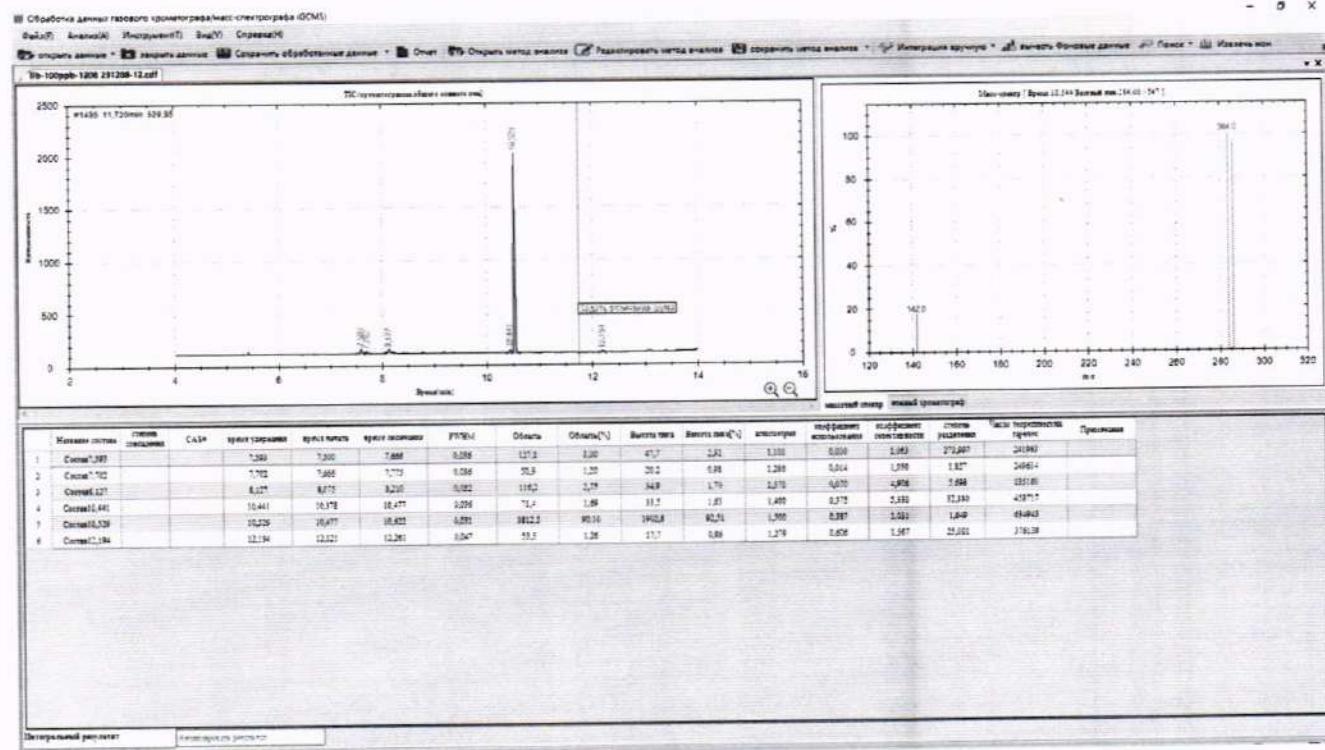
- задержка хроматограммы – 4 минуты;



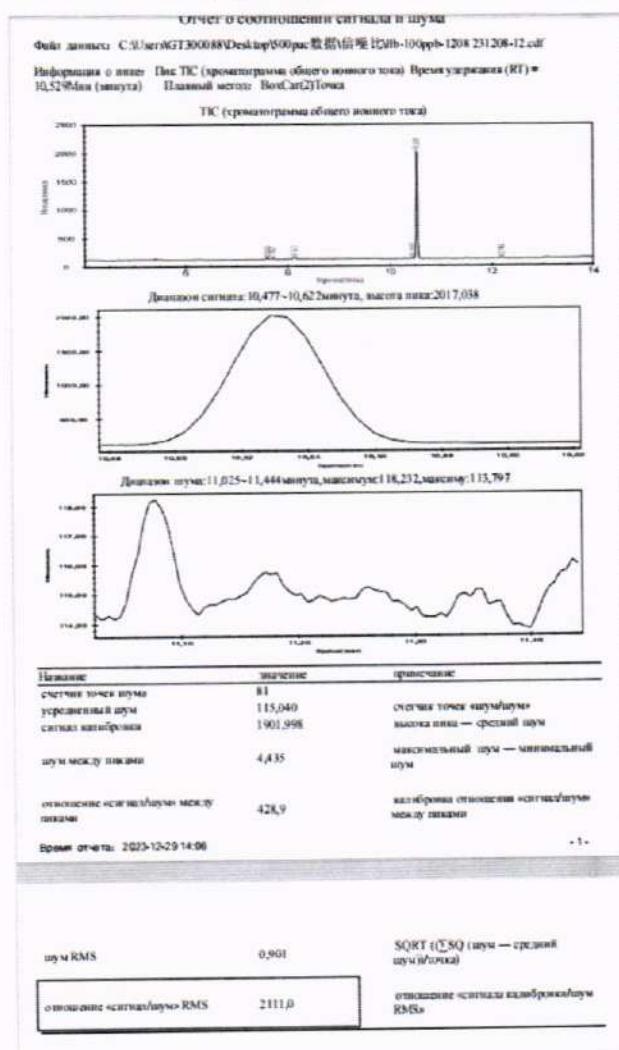
Выбор шумовых зон вручную



Выбор полосы шума вручную



Вид шума – RMS. Создать отчет (шум среднеквадратичный);



- время – площадь пика

