

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

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



А.Н.Пронин

2018 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Детекторы масс-селективные
7000D GC/MS Triple Quad и 7010B GC/MS Triple Quad

Методика поверки

МП-242-2228-2018

Заместитель руководителя отдела
Государственных эталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.В.Колобова

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

М.А.Мешалкин

г. Санкт-Петербург
2018 г.

Настоящая методика распространяется на детекторы масс-селективные 7000D GC/MS Triple Quad и 7010B GC/MS Triple Quad (далее-детекторы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки при вводе в эксплуатацию и 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

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Подготовка к поверке	5	Да	Да
Внешний осмотр и опробование	6.1	Да	Да
Проверка соответствия ПО	6.2	Да	Да
Определение метрологических характеристик	6.3	Да	Да

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки используются следующие средства поверки

2.2.1. Стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

2.2.2. Изоктан эталонный по ГОСТ 1433-83 (используется в качестве растворителя).

2.2.3. Термогигрометр электронный утвержденного типа, зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по ОЕИ (диапазон измерений отн. влажности от 10 до 100 %; абсл. погрешность не более 3,0 %; диапазон измерений температуры от +10 до +40 °С; абсл. погрешность не более 0,5 °С).

2.2.4. Барометр-анероид М-110 или аналогичный.

2.2.5. Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых детекторов с требуемой точностью.

2.2.6. Средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартный образец и растворитель – действующие паспорта установленного образца.

3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие методику поверки и имеющие удостоверение поверителя.

Для снятия данных при поверке допускается участие сервис-инженера фирмы-изготовителя или его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего детектор (под контролем поверителя).

4. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 30 °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа.

5. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

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

- приготовлены поверочные растворы согласно указаниям п. 6.3.1.3 и 6.3.2.1 настоящей методики;
- проведена проверка герметичности газовых линий 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. Проверка соответствия программного обеспечения

6.2.1. Определение номера версии программного обеспечения MassHunter GC/MS Acquisition

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 приведена на рисунке 1.

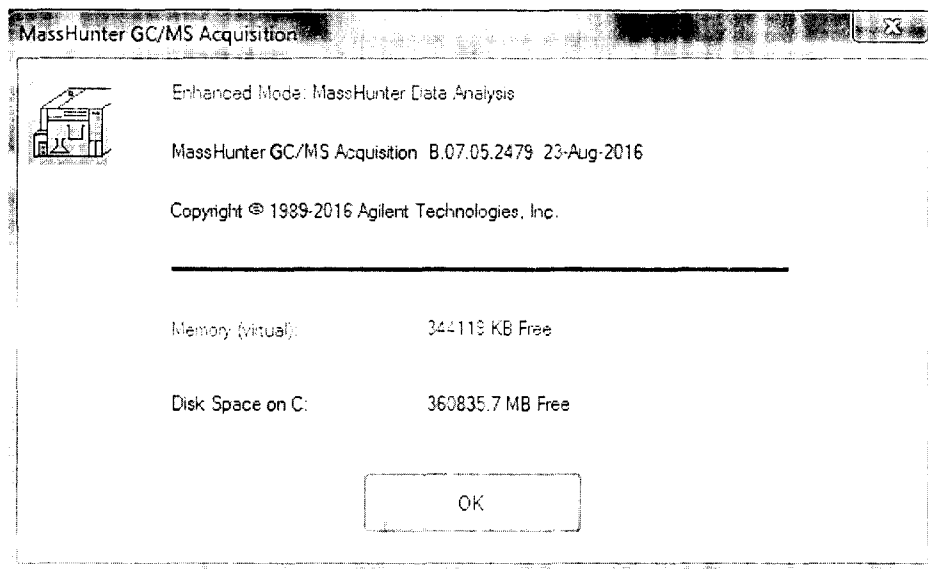


Рисунок 1. Окно с идентификационными данными программы MassHunter GC/MS Acquisition.

6.2.2. Определение номера версии программного обеспечения OpenLab CDS

В главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде «Помощь» или «?» (Help). В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «О программе» (About), в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана (пример) приведена на рисунке 2.

Для вывода окон метрологически значимых частей ПО OpenLab CDS - OpenLab CDS Acquisition (рис.3) и OpenLab CDS Data Analysis (рис. 4) нужно выполнить следующие действия: В окне «Панель Управления» выбрать в списке «Приборы», в списке приборов вы-

Рисунок 3 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Acquisition

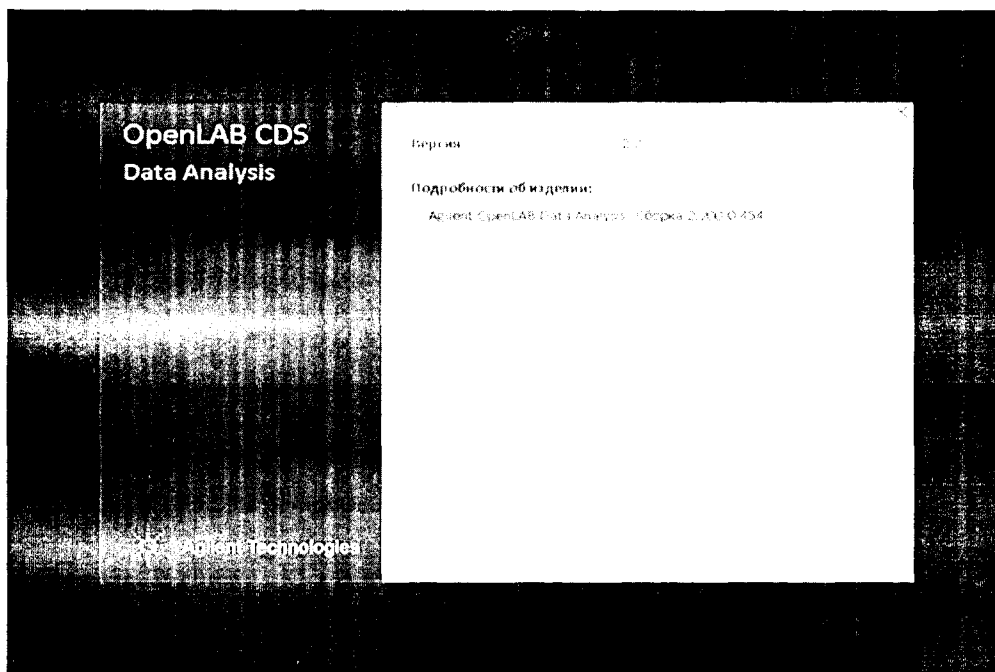


Рисунок 4 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Data Analysis

6.3.3. Детектор считается выдержавшим поверку по п.6.3, если номер версии ПО не ниже номера, указанного в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Идентификационные данные и ПО OpenLab CDS Chemstation Edition

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	MassHunter GC/MS Acquisition.
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже В.07.00.

Таблица 3 - Идентификационные данные ПО OpenLab CDS

Идентификационные данные (признаки)	Значение		
	Идентификационное наименование ПО и его метрологически значимых частей	OpenLab CDS	OpenLab CDS Acquisition
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже 2.2.	Не ниже 2.2.	Не ниже 2.2.

6.3. Определение метрологических характеристик

6.3.1. Определение чувствительности (отношения сигнал/шум).

6.3.1.1. Определение выполняется при следующих условиях (порядок действий для установки условий приведен в приложении Б):

- капиллярная колонка - HP-5MS (5% фенилметилсиликон, 30м/0,25 мм/0,25 мкм);
- вид ионизации – электронный удар;
- расход газа-носителя (гелия) - 1,2 мл/мин в режиме постоянного потока;
- температура испарителя – 250 °С;
- метод ввода пробы в испарителе – пульсирующий, без деления потока (создание повышенного давления в испарителе, относительно давления в колонке, при объемном потоке в колонке 1,2 мл/мин); давление импульса в испарителе – 175,76 кПа (25 psi) в течение 0,75 мин;
- режим программирования температуры термостата колонок: 80 °С - 1 мин, конечная температура 220 °С – 1 мин; скорость нагрева 20 °С/мин.
- температура интерфейса МСД – 250 °С;
- температура источника ионов – 230 °С;
- температура квадруполя МСД – 150 °С;
- режим наблюдения мультиреакций MRM.
- параметры MRM – перехода : по родительскому иону отношение m/z 284 по дочернему иону отношение m/z 214, окно изоляции ионов – наиболее широкое, энергия ячейки соударения 35 В.
- задержка включения филамента – 2,5 мин.;
- автоматический выбор области шума;
- вид шума – RMS;
- область шума – 1 мин.;
- сигнал – высота пика.

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 100 фг/мм³. Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А к настоящей методике.

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 иону m/z 214. Результат определения будет выведен в суммарном рапорте результатов. Порядок действий при определении указан в приложении Б к настоящей методике.

6.3.1.6. Действия, указанные в п. 6.3.1.5 выполнить еще 4 раза.

6.3.1.7. За значение отношения сигнал/шум принимают наименьшее значение из ряда значений, полученных при выполнении п. 6.3.1.5 и п. 6.3.1.6.

6.3.1.8. Результаты поверки по п.6.3.1 считаются положительными, если отношение сигнал/шум, определенное в п. 6.3.1.7, не менее 2000 (для модели 7000D GC/MS Triple Quad) и не менее 4000 (для модели 7010 GC/MS Triple Quad).

6.3.2. Определение относительного СКО выходного сигнала.

6.3.2.1. Определение СКО проводят по контрольному раствору гексахлорбензол/изооктан с массовой концентрацией гексахлорбензола 100 пг/л (100 фг/мм³). Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А к настоящей методике.

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 гексахлорбензола (m/z 214). Повторяют 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. Порядок действий при определении указан в приложении А к настоящей методике.

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

6.3.2.6. Возможно провести расчет СКО вручную по формуле:

$$S = \frac{100\%}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} \quad (1)$$

где: \bar{N} , - среднеарифметическое значение измерений;

N_i – результат i -го измерения.

Данные для ручного расчета берутся из суммарного рапорта результатов измерений.

6.3.2.7. Результаты поверки по п.6.3.2 считают 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. Данные, полученные при поверке, оформляются в произвольной форме.

7.2. Детектор, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным и на него оформляется свидетельство о поверке по установленной форме.

На оборотной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты опробования и внешнего осмотра;
- результат проверки соответствия ПО;
- результаты определения метрологических характеристик;

7.3. Детекторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности.

7.4. Знак поверки наносится на лицевую панель детектора и (или) на свидетельство о поверке.

Методика приготовления контрольных растворов

1. Средства измерений, материалы и реактивы

1.1. Стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

1.2. Изоктан 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 изоктаном.

2.1.4. Доводят объем смеси в колбе до метки изоктаном.

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/л методом последовательного объемного разбавления изоктаном (при необходимости в несколько этапов).

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

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

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_{ii} - расчетная (требуемая) концентрация компонента в контрольном растворе.

- 1) Порядок действий в программе при определении чувствительности (отношения сигнал/шум).

Определение проводится при условиях, приведенных в таблицах 1 и 2. В программе **MassHunter Acquisition** в окне Method записывается метод: во вкладке Instruments выбираются GC Parameters (параметры для режима работы хроматографа), MS Parameters (параметры для режима работы детектора). Нажать кнопку Apply.

- 2) Параметры прибора

Таблица 1 - Параметры прибора при проведении измерений. Режим работы хроматографа газового

Параметры пневматики	<p>В меню Select выбрать закладку <u>Columns</u>:</p> <p>Control Mode: On -yes.</p> <p>Установить <u>Setpoint Flow</u> – 1,2 мл/мин. Начальный расход газа-носителя (гелия) (Примечание: при этом автоматически рассчитываются Pressure 11,681 psi – давление газа в колонке, Average Velocity 40,494 см/сек – линейная скорость газа в колонке, Holdup Time 1,2347 мин – время анализа, рассчитывается по параметрам в закладке Select - Oven).</p> <p><u>Constant Flow</u> – yes. Постоянный поток.</p> <p>Post Run - 1,2 мл/мин. Расход газа-носителя после завершения анализа.</p>
Параметры испарителя	<p>В меню Select выбрать закладку <u>Inlets</u>:</p> <p>Установить <u>Setpoint Heater</u>: 250 °С. Температура испарителя. (Примечание: Pressure 11,681 psi – рассчитывается по параметрам в закладке Select – Columns)</p> <p>Septum Purge Flow 3 мл/мин. Обдув мембраны (септы, уплотнения) испарителя.</p> <p>Septum Purge Flow Mode – Switched.</p> <p>Gas Saver On – no. (Данное условие не устанавливать)</p> <p><u>Mode: Pulsed Splitless</u>. Импульс без деления потока. <u>Injection Pulse Pressure</u>: 25 psi . Давление импульса (175,76 кПа). <u>Until 0,75 min</u>. Продолжительность импульса.</p> <p>Purge Flow to Split Vent 50 мл/мин. Обдув на сброс. At 1 min. Через 1 мин.</p>
Параметры термостата колонок	<p>В меню Select выбрать закладку <u>Oven</u>:</p> <p>Oven Temp On – yes, 80 °С</p> <p>(Примечание: Equilibration Time: 0 min. Время стабилизации (1-2 мин.)– нужно при установке режима температуры термостата колонок - близко к комнатной температуре)</p> <p>Maximum Oven Temperature</p> <p>325 °С (Override Column Max 325 °С –no. Отключить автоматическую блокировку при температуре выше Max 325 °С-данное условие не устанавливать)</p> <p>(Примечание: Post Run 85 °С. Post Run Time 0 мин. Температура и время кондиционирования колонки. В данном случае кондиционирование колонки (до 250 °С) не требуется.)</p> <p><u>Режим программирования температуры термостата колонок</u>:</p> <p>Строка (Initial). <u>Value °С: 80 °С</u>. Начальное значение температуры. <u>Hold time min: 1 мин</u>. В течение 1 мин.</p> <p>Строка Ramp1. <u>Rate °С/min: 20 °С/мин</u>. Скорость нагрева. <u>Value °С: 220 °С</u>. Значение. <u>Hold time min: 1 мин</u>. В течение 1 мин.</p>

Параметры интерфейса МСД	В меню Select выбрать закладку <u>Aux Heaters</u> (дополнительные нагреватели): Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line) On- yes, 250 °C
Объем дозирования	В меню Select выбрать закладку <u>ALS</u> : <u>Injection Volume</u> 1 мкл

Таблица 2 - Параметры прибора при проведении измерений. Режим работы детектора масс-селективного

Используемая хроматографическая колонка	Капиллярная колонка – HP-5MS (5% фенилметилсиликон, длиной 30 м / внутренним диаметром 0,25мм / толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм).
Задержка включения филамента	<u>Solvent Delay</u> : 2,5 мин. (задержка на время выхода контрольного раствора гексахлорбензола в изооктане)
Параметры источника	Source Parameters <u>Ion Source</u> : EI. Режим ионизации: Электронный удар- задается типом источника – ионный с экстракционной линзой (Примечание: в качестве дополнительной опции детектор масс-селективный может быть оснащен источником с химической ионизацией). <u>Source Temperature</u> (°C): 230 °C. Температура источников ионов. <u>Electron Energy Mode</u> : Use Tune Settings. Использовать автоматические настройки. <u>Electron Energy</u> (eV): 70 В– фиксированное напряжение источника. <u>Time Filter</u> : On. <u>Row</u> : 1, <u>Time</u> (min): 0, <u>Peak Width</u> (sec): 0.8.
Установки детектора	Detector Settings <u>Use Gain Factor</u> - yes. Использовать коэффициент усиления <u>Automatically Subtract Baseline</u> – yes. <u>Advanced MRM/SIM filtering</u> – yes.
Режим работы масс-спектрометра: MRM - переход (Multi Reaction Monitoring – Наблюдение Мультиреакций)	Time Segments <u>Index</u> : 1, <u>Start time</u> (min): 0, <u>Scan Type</u> : MRM, <u>Electron Energy</u> (eV): 70, <u>Delta EMV</u> (V) не заполняется, <u>Calculated EMV</u> (V): 1274.9 рассчитывается автоматически, <u>Gain</u> : 20, <u>Data Saved</u> – yes, <u># of Ions</u> : 1.
Параметры MRM – перехода	Scan Segments <u>Compound Name</u> : HCB. Гексахлорбензол. <u>Precursor Ion</u> : 283,5. Отношение m/z иона-прекурсора (родительского иона) 283,5 а.е.м. <u>Product Ion</u> : 213,9. Отношение m/z иона-продукта (дочернего иона) 213,9 а.е.м. <u>MS1/MS2 Resolution</u> : Widest. Окно изоляции ионов – наиболее широкое. <u>CE</u> (eV): 35 В. Энергия ячейки соударения, при которой достигается наибольшая чувствительность. (Примечание: параметр <u>Dwell</u> : 100 – время накопления информации при сканировании масс, нужен для режима MS1/MS2 Scan, в отличие от режима MRM).
Температура квадруполя МСД	<u>150 °C</u> . Фиксирована производителем.

Порядок действий по получению отчета с использованием программы **Mass Hunter Qualitative Analysis**.

1. File – Open data file. (Выбрать файлы для расчета).
2. В меню Chromatograms выбрать закладку Integrate (MS/MS) – Integrator выбираем Agle2. Наименование программы расчета. Нажать на кнопку Integrate Chromatogram.
3. В меню Chromatograms выбрать закладку Calculate Signal-to-Noise.

Signal definition: Height. Noise definition: Auto-RMS. Start time 0 мин. End time 10 мин. Noise region width 1 мин. Сигнал определять по высоте. Автоматический определение шума на временном промежутке 1 мин на интервале от 0 до 10 мин.

Нажать на кнопку Calculate Signal-to-Noise

4. File –Print – Analysis Report. (Вывести в pdf-формате на экран отчет с хроматограммой и данными: шум и сигнал/шум, и таблицу с данными о времени удерживания, высоте и площади пика).
5. Внести данные в сводный отчет Excel:

RT	Area	Height
8,308	10699,2	7377,83
8,308	10487,1	7318,16
8,308	10392,2	7041,20
8,308	10158,0	7073,58
8,308	11861,5	8066,21

Average	8,308	10719,6	7375,396
SD	0	667,28	413,31
RSD	0	6,22	5,60