

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
(ФГУП «УНИИМ»)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ»

С.В. Медведевских



2018 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Хромато-масс-спектрометры времяпролетные LECO

Pegasus

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 62-241-2018

Екатеринбург

2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА** ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** Крашенинина М.П.
- 3 УТВЕРЖДЕНА** директором ФГУП «УНИИМ» в августе 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
3	ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	5
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	5
5	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	6
6	УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ	6
7	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ	6
8	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ	6
	8.1 ВНЕШНИЙ ОСМОТР.....	6
	8.2 ОПРОБОВАНИЕ.....	6
	8.3 ПРОВЕРКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	7
9	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ	10
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	11
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	13

Государственная система обеспечения единства измерений. Хромато-масс-спектрометры времяпролетные LECO Pegasus Методика поверки	МП 62-241-2018
---	-----------------------

Дата введения в действие: август 2018 г.

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на хромато-масс-спектрометры времяпролетные LECO Pegasus производства фирмы «LECO Corporation», США (далее – хромато-масс-спектрометры) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Поверка хромато-масс-спектрометров должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики. Интервал между поверками – один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России N 1815 от 02.07.2015 Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 8.021-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений массы

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 1770-91 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ТУ 6-02-2-618-80 Перфтортрибутиламин. Технические условия

ТУ 2631-001-54260861-2013 Гексан для хроматографии. Технические условия

3 Операции и средства поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при	
		первичной поверке	периодической поверке
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1 Внешний осмотр	8.1	да	да
2 Опробование	8.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик	8.3		
3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала	8.3.1	да	да
3.2 Проверка нестабильности выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 ч	8.3.2	да	да
3.3 Проверка разрешающей способности во всем диапазоне измерения массовых чисел (на уровне 50% от высоты пика)	8.3.3	да	да
3.4 Проверка предела чувствительности (отношение сигнал/шум) при введении 2 пг гексахлорбензола в капиллярную колонку, для пика 283,81 а.е.м.	8.3.4	да	да
3.5 Проверка предела обнаружения при введении в капиллярную колонку 50 фг гексахлорбензола, для пика 283,81 а.е.м., при соотношении сигнал к шуму 10:1	8.3.5	да	да

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, хромато-масс-спектрометр бракуется.

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008 с интервалом допускаемых аттестованных значений от 98,0 до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,5 \%$;

- н-гексан марки (массовая доля н-гексана 99,6 %);

- перфтортрибутиламин;

- рабочий эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г по ГОСТ 8.021-2015;

- пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) по ГОСТ 29227-91;

- колбы мерные 2-100 (25, 50)-2 по ГОСТ 1770-74.

4.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих требуемую точность и пределы измерений.

5 Требования безопасности

5.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №328н от 24 июля 2013 г., требования ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.2.003.

5.2 Поверитель перед проведением поверки хромато-масс-спектрометров должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на хромато-масс-спектрометры и пройти обучение по технике безопасности на месте проведения поверки.

6 Условия поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|---|-------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | от 16 до 26 |
| - относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °С), % | от 50 до 60 |

7 Подготовка к поверке

7.1 Хромато-масс-спектрометр подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ).

7.2 Приготовить стандартный образец (далее – ГСО), предусмотренный в качестве эталонного средства поверки, в соответствии с инструкцией по его применению и Приложением А.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений хромато-масс-спектрометров;
- соответствие комплектности указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование

8.2.1 Включить хромато-масс-спектрометр и проверить, что он проходит режим самодиагностики.

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО хромато-масс-спектрометра. Идентификационное наименование ПО идентифицируется при включении хромато-масс-спектрометра или при обращении к соответствующему подпункту меню. Идентификационное наименование ПО должно соответствовать указанному в таблице 2.

Таблица 2– Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	ChromaTOF
Номер версии ПО	не ниже 5.00.0.0
Цифровой идентификатор ПО	-

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала

Проверку относительного среднего квадратического отклонения (далее СКО) результатов измерений выходного сигнала провести с использованием раствора с массовой концентрацией гексахлорбензола 2 мкг/дм³, приготовленного из ГСО 9106-2008 и н-гексана в соответствии с приложением А.

Установить согласно РЭ режим ионизации электронным ударом 70 эВ, скорость сбора данных – 10 спектров/с, диапазон регистрируемых масс от 50 до 520 а.е.м.

С помощью шприца вместимостью 1 мкл (входящего в комплект поставки) ввести в хроматографическую колонку 1,0 мкл раствора гексахлорбензола в н-гексане, таким образом вводится 2 пг на колонку.

Используют стандартную капиллярную колонку длиной (12-15) м с фазой – фенил (5 %) метилсиликоновый эластомер, толщина пленки 0,25 мкм. Масса вводимого гексахлорбензола 2 пг. Ввод пробы осуществляется в режиме «с отделением потока 100:1». Делитель потока открыть через 60 с после ввода пробы. Режим программирования температуры колонки: начальная температура 60 °С (0 мин), конечная температура 300 °С (0 мин), скорость программирования температуры 20 °С/мин.

Выполнить не менее 10 измерений выходного сигнала приготовленного раствора.

По результатам измерений вычислить среднее арифметическое выходного сигнала – площади пика для 283,81 а.е.м. (I) и относительное СКО (S) результатов измерений выходного сигнала по формулам:

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{n}, \quad (1)$$

$$S = \frac{1}{\bar{I}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (\bar{I} - I_i)^2}{n-1}} \cdot 100, \quad (2)$$

где I_i - результат i -го измерения выходного сигнала (площади пика для 283,81 а.е.м.),

усл. ед.;

$n = 10$ - количество измерений выходного сигнала.

Полученное значение относительного СКО результатов измерений выходного сигнала должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.2 Проверка нестабильности выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 ч

Проверку нестабильности выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 часов провести с помощью ПО. В меню ПО запустить «Type Filament Focus». При этом автоматически производится напуск перфтортрибутиламина в источник и регистрируется масс-спектр в течение 8 ч и рассчитывается нестабильность значений масс пиков вблизи 69; 219 и 512 а.е.м. Результат измерений выводится в Log File в виде параметра «Stability».

Полученные значения нестабильности выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 часов должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.3 Проверка разрешающей способности во всем диапазоне измерения массовых чисел (на уровне 50 % от высоты пика)

Проверку разрешающей способности провести в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения (далее – ПО) ChromaTOF. В разделе «Acquisition tasks» в закладке «Type» установить опцию «Mass resolution» и запустить программу. При этом автоматически производится напуск перфтортрибутиламина в источник и регистрируется масс-спектр. ПО автоматически производит расчет разрешающей способности по характеристическим ионам перфтортрибутиламина с 219; 414; 502 а.е.м. Одновременно по этим же ионам осуществляется автоматическая градуировка шкалы масс. По окончании процедуры результат записывается в Log File, доступный для просмотра из панели задач View Log File.

Полученные значения разрешающей способности должны удовлетворять требованиям таблицы 3. В противном случае ПО автоматически выдает сообщение о несоответствии разрешающей способности заявленному параметру.

8.3.4 Проверка предела чувствительности (отношение сигнал/шум) при введении 2 пг гексохлорбензола в капиллярную колонку, для пика 283,81 а.е.м.

8.3.4.1 Для проверки предела чувствительности использовать данные, полученные по 8.3.1.

8.3.4.2 С помощью ПО построить масс-хроматограмму по 283,81 а.е.м., после чего активировать функцию «Target Analyte finding», с помощью которой рассчитывается множество параметров выбранного пика, включая площадь, время удерживания компонента и другие, включая отношение сигнал/шум, рассчитанное по стандартному алгоритму в

автоматическом режиме. Результаты измерений предела чувствительности (отношение сигнал/шум) записываются в файл «Pegasus Performance report».

Полученные значения предела чувствительности (отношение сигнал/шум) должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.5 Проверка предела обнаружения при введении в капиллярную колонку 50 фг гексахлорбензола, для пика 283,81 а.е.м., при соотношении сигнал к шуму 10:1

8.3.5.1 Установить согласно РЭ режим аналогичный п 8.3.1.

8.3.5.2 Ввести в хроматографическую колонку 1,0 мкл раствора гексахлорбензола в н-гексане с массовой концентрацией 0,05 мкл/дм³, приготовленному согласно Приложению А, таким образом будет введено 50 фг гексахлорбензола на колонку. Измерения провести в 8 параллелях.

8.3.5.3 С помощью ПО построить масс-хроматограмму по 283,81 а.е.м., после чего активировать функцию «Target Analyte finding», с помощью которой рассчитать площадь пика для всех 8 параллельных измерений.

8.3.5.4 Рассчитать предел обнаружения (*IDL* - instrument detection limit), фг, по формуле

$$IDL = t \cdot amount \text{ on column} \cdot S, \quad (3)$$

где *t* - коэффициент Стьюдента, равный 2,31 при *n*=8, *P*=0,95;

amount on column - масса гексахлорбензола, введенная в колонку и равная 50 фг, фг;

S - стандартное отклонение выходного сигнала для 283,81 а.е.м., рассчитанное по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{I} - I_i)^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где *I_i* - результат *i*-го измерения выходного сигнала (площади пика для 283,81 а.е.м.), усл. ед.;

n = 8 - количество измерений выходного сигнала.

Полученные значения предела обнаружения при введении в капиллярную колонку 50 фг гексахлорбензола для пика 283,81 а.е.м. должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

Таблица 3 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон измерения массовых чисел, а.е.м.	от 10 до 1500
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений выходного сигнала, %	5
Нестабильность выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 часов, а.е.м., не более	0,3
Разрешающая способность во всем диапазоне измерения массовых чисел (на уровне 50 % от высоты пика), не менее	1100
Предел чувствительности (отношение сигнал/шум) при введении 2 пг гексохлорбензола в капиллярную колонку, для пика 283,81 а.е.м., не менее	200:1
Предел обнаружения при введении в капиллярную колонку 50 фг гексахлорбензола, для пика 283,81 а.е.м., при соотношении сигнал к шуму 10:1, фг, не более	20

9 Оформление результатов поверки

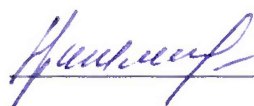
9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения Б.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки наносится на лицевую панель хромато-масс-спектрометра в соответствии с рисунком 1, приведенным в Описании типа.

9.3 При отрицательных результатах поверки хромато-масс-спектрометр признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

Разработчик

С.н.с. лаб.241 ФГУП «УНИИМ»



М.П. Крашенинина

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления растворов гексахлорбензола в н-гексане

А.1 Для приготовления раствора гексахлорбензола в н-гексане к измерениям используют:

- стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008 с интервалом допускаемых аттестованных значений от 98,0 до 100,0 % и с допускаемой абсолютной погрешностью аттестованного значения $\pm 0,5$ %;

- н-гексан марки «ХЧ» по ТУ 2631-005-45579693-2001 (массовая доля н-гексана 99,6 %);

- пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) по ГОСТ 29227-91;

- колбы мерные 2-100 (25, 50)-2 по ГОСТ 1770-91;

- весы лабораторные электронные I (специального) класса точности.

- рабочий эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г по ГОСТ 8.021.

А.2 Процедура приготовления раствора

А.2.1 Растворы с массовой концентрацией 1 мг/см³ приготовить объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_i) определить по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{V}, \quad (\text{A.1})$$

где m_i - масса контрольного компонента, мг;

V - объем приготовленной смеси, см³.

А.2.2 Исходные вещества, используемые для приготовления растворов выдерживать не менее 2 часов в лабораторном помещении.

А.2.3 С помощью весов лабораторных электронных I (специального) класса точности определить массу m_1 мерной колбы вместимостью 100 см³. Результат взвешивания записать до третьего десятичного знака.

А.2.4 В мерную колбу поместить около 100 мг контрольного компонента и вновь взвесить мерную колбу (результат взвешивания - m_2).

А.2.5 Вычислить массу контрольного компонента m по формуле

$$m = m_2 - m_1. \quad (\text{A.2})$$

А.2.6 В мерную колбу с контрольным компонентом добавить (20 – 25) см³ растворителя, перемешать содержимое и довести объем раствора в мерной колбе до метки. Тщательно перемешать раствор.

А.2.7 Рассчитать массовую концентрацию контрольного компонента в мерной колбе по формуле (А.1).

А.2.8 Растворы с массовой концентрацией контрольного компонента менее 1 мг/см³ приготовить объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитать по формулам:

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100}, \quad (\text{А.3})$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100}, \quad (\text{А.4})$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100}, \quad (\text{А.5})$$

где n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с массовой концентрацией C_0 ;

V_1, V_2, V_n - объемы аликвот раствора с массовой концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, см³.

А.2.9 Перед каждым разбавлением рассчитать значение аликвоты растворов (V_1, V_2, V_n), исходя из заданного значения массовой концентрации контрольного компонента (C_0, C_1, C_{n-1}) и массовой концентрации разбавляемого раствора.

А.2.10 В мерную колбу вместимостью 100 см³ внести аликвоту разбавляемого раствора, довести объем раствора до метки и тщательно перемешать.

А.3 Хранение приготовленных растворов

Приготовленные растворы хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до 8 °С.

Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней.

Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 10 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Хромато-масс-спектрометр времяпролетный LECO, модель _____, зав. № _____

Документ на поверку: МП 62-241-2018. «ГСИ. Хромато-масс-спектрометры времяпролетные LECO Pegasus. Методика поверки».

Перечень эталонных средств, используемых при поверке:

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °С _____

- относительная влажность воздуха, % _____

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица 1 – Результаты измерений выходного сигнала

№	Результаты измерений выходного сигнала, усл. ед.	Среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала, усл. ед.	Относительное СКО результатов измерений выходного сигнала, %	Нормируемые значения относительного СКО результатов измерений выходного сигнала, %
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

Таблица 2 - Результаты проверки метрологических характеристик

Наименование характеристики	Значение характеристики	Нормируемое значение характеристики
Нестабильность выходного сигнала при измерении массовых чисел за 8 часов, %, не более		
Разрешающая способность во всем диапазоне измерения массовых чисел (на уровне 50% от высоты пика), не менее		
Предел чувствительности (отношение сигнал/шум) при введении 2 пг гексохлорбензола в капиллярную колонку		
Предел обнаружения при введении в капиллярную колонку 50 фг гексахлорбензола, для пика 283,81 а.е.м., при соотношении сигнал к шуму 10:1, фг, не более		

Результат проведения поверки: _____

Поверитель _____
 Подпись (Ф.И.О.)

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности)

от « ___ » _____ 20__ г., № _____

Организация, проводившая поверку _____