

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

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУП
«ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

А.Н. Пронин

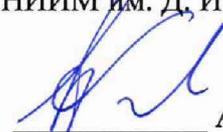
М.п. «8» октября 2018 г.



Государственная система обеспечения единства измерений
Детекторы масс-селективные
7250 Accurate-Mass Q-TOF GC/MS

Методика поверки
МП-242-2274-2018

Заместитель руководителя отдела
ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"


А.В. Колобова

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


М.А. Мешалкин

г. Санкт-Петербург
2018

Настоящая методика поверки распространяется на детекторы масс-селективные 7250 Accurate-Mass Q-TOF GC/MS (далее — детекторы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Детекторы подлежат периодической поверке в эксплуатации и первичной до ввода в эксплуатацию и после ремонта. Интервал между поверками- 1 год.

1. Операции поверки

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование	6.2	Да	Да
Определение метрологических характеристик	6.3		
- определение чувствительности (отношение сигнал/шум) детектора		Да	Да ¹⁾
- определение относительного СКО выходного сигнала		Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик по НД на методики (методы) измерений	—	Нет	Да ²⁾
Примечания: 1) При отсутствии НД на методику (метод) измерений по ГОСТ 8.563-2009. 2) При наличии НД на методику (метод) измерений по ГОСТ 8.563-2009.			

1.2. Детекторы используются совместно с хроматографами фирмы «Agilent Technologies», зарегистрированными в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и удовлетворяющими техническим требованиям, указанным в таблице 1.

Таблица 2 - Технические требования к хроматографам

Наименование характеристики/параметра	Значение характеристики (описание параметра)
Термостатирование колонки	Наличие
Тип дозатора	Автоматический или ручной
СКО времени удерживания, %, не более	1,0

1.3. Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят с использованием капиллярной или насадочной колонки.

2. Средства поверки

2.1 При проведении поверки используются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, вещества:

Средства измерений:

- термогигрометр электронный (любого 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.;
- весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- микрошприцы «Газохром –101», вместимостью $1 \cdot 10^{-3}$ 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 и химические соединения для приготовления поверочных растворов:

- стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

Растворители:

- изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.

2.3. При проведении поверки допускается использовать другие аналогичные ГСО, вспомогательные средства поверки и средства измерений с метрологическими характеристиками не хуже вышеприведенных.

3. Требования к квалификации поверителей

3.1. К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и детектора (далее — РЭ) и методику поверки. Для снятия данных при поверке допускается участие операторов, обслуживающих детектор и хроматограф (под контролем поверителя).

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°С.
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°С) от 20 до 80%.

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 масс-спектрометра и хроматографа согласно РЭ;
- подготовка тестовой колонки согласно РЭ.

В качестве тестовых колонок могут быть использованы как колонки, рекомендованные заводом-производителем, так и любые другие типы колонок любых других производителей, обеспечивающие приемлемое время удерживания контрольного вещества.

¹ Допускается применение шприцов других производителей с аналогичными параметрами.

5.2. Для детектора (совместно с хроматографом), собранного на заводе-изготовителе в конфигурации, не предусматривающей замену рабочих колонок на тестовые, допускается проводить поверку на установленных колонках, а режимы работы (температура термостата колонок, температура инжектора и детектора и т.д.) устанавливать (подбирать) исходя из его назначения (методики).

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- отсутствие механических повреждений корпуса
- целостность показывающих приборов,
- четкость маркировки.

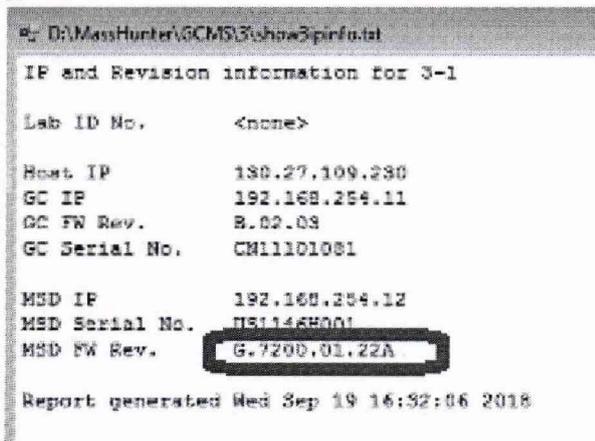
6.2. Опробование

6.2.1 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.1.1 Определение номера версии (идентификационного номера) встроенного программного обеспечения

Определение осуществляется следующим образом:

В главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде 'Help', далее выбираем подменю Show IP and Revision information. В результате на экране появится окно с данными о встроенном ПО. Версия встроенного ПО должна быть не ниже G.7200.01. Копия экрана приведена на рисунке 1.



```
D:\MassHunter\GCMS3\show3ipinf.txt
IP and Revision information for 3-1
Lab ID No.      <none>
Host IP        192.27.109.230
GC IP          192.168.254.11
GC FW Rev.    R.02.03
GC Serial No.  CM11101081
MSD IP        192.168.254.12
MSD Serial No. MS11468001
MSD FW Rev.   G.7200.01.22A
Report generated Wed Sep 19 16:32:06 2018
```

Рисунок 1 – Окно с идентификационными данными встроенного ПО детекторов 7250 Accurate-Mass Q-TOF GC/MS

6.2.1.2 Определение номера версии (идентификационного номера) автономного программного обеспечения MassHunter.

Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде 'Help'. В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке About, в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с возможными окнами приведена на рисунке 2.

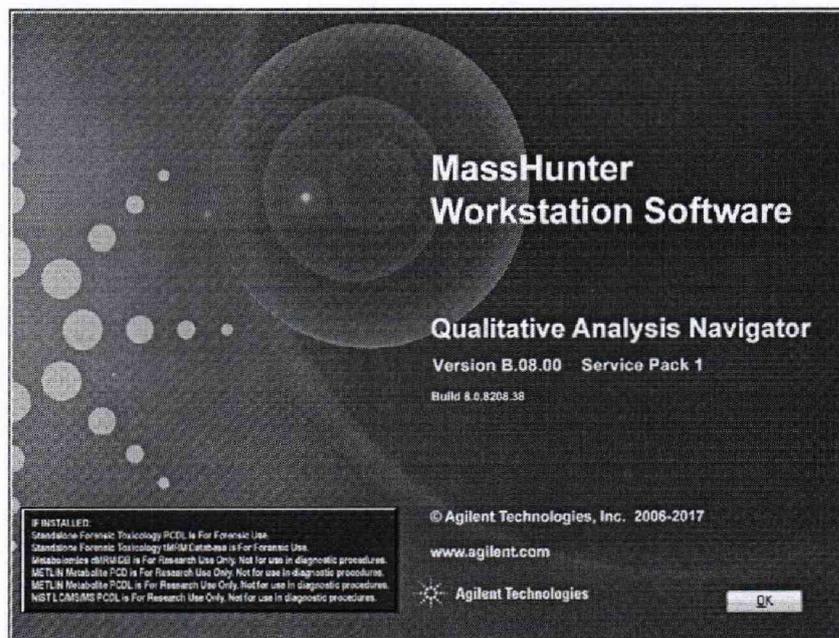
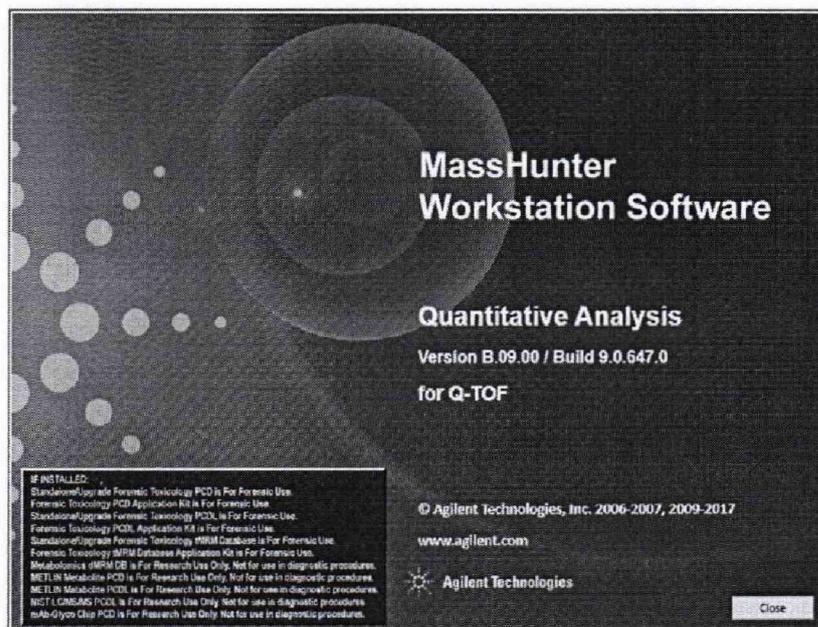
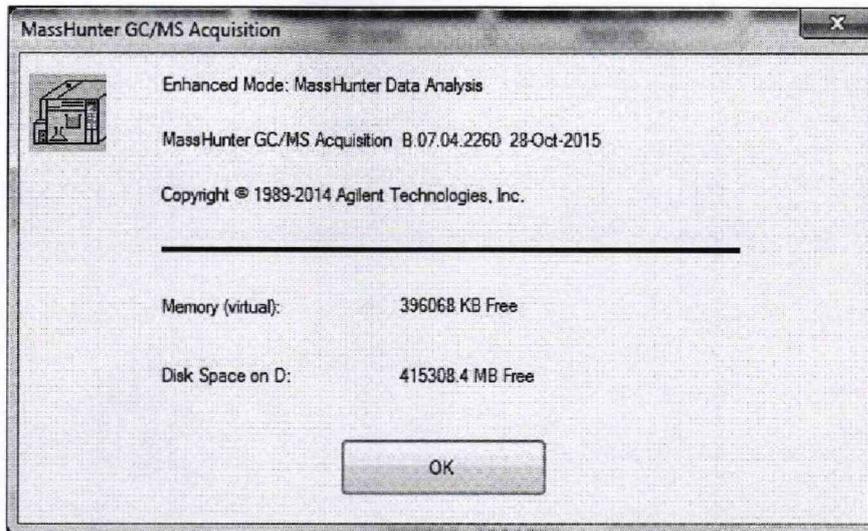


Рисунок 2 - Окна с идентификационными данными программы MassHunter

Детектор считается выдержавшим поверку по п. 6.2.1.2, если номера версий ПО соответствуют номерам, указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа или выше (см. таблицу 3).

Таблица 3

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии ПО
Встроенное ПО детекторов 7250 Accurate-Mass Q-TOF GC/MS	Встроенное ПО детекторов 7250 Accurate-Mass Q-TOF GC/MS	Не ниже G.7200.01
MassHunter	MassHunter GC/MS Acquisition	Не ниже B.07.00
MassHunter	MassHunter Quantitative Analysis	Не ниже B.09.00
MassHunter	MassHunter Qualitative Analysis	Не ниже B.08.00

6.3. Определение метрологических характеристик

6.3.1. Определение чувствительности (отношения сигнал/шум).²

6.3.1.1. Определение выполняется при следующих условиях:

- хроматографическая колонка - HP-5MS (5% фенилметилсиликон, 30м/0,25 мм/0,25 мкм);
- вид ионизации – электронный удар;
- ввод пробы осуществляется в режиме «без деления потока»;
- расход газа-носителя (гелия) - 1,2 мл/мин в режиме постоянного потока;
- метод ввода пробы – пульсирующий (создание повышенного давления в испарителе, относительно давления в колонке, при объемном потоке в колонке 1,2 мл/мин);
- давление в испарителе – 175,76 кПа (25 psi);
- температура испарителя – 300 °С;
- температура интерфейса МСД – 250 °С;
- температура источника ионов – 230 °С;
- температура квадруполя МСД – 150 °С;
- режим программирования температуры термостата колонок: 45 °С - 2,25 мин, конечная температура 300 °С – 0 мин; скорость нагрева 40 °С/мин.
- режим стандартного сканирования масс от 50 до 350 а.е.м.
- задержка хроматограммы – 5 минут;
- автоматический выбор области шума;
- область шума – 0,5 минут;
- вид шума – RMS;
- 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 10 мкг/л (10 пг/мм³). Методика

² Данные параметры являются рекомендуемыми и могут быть изменены в процессе подготовки прибора к поверке.

приготовления контрольного раствора приведена в приложении Б к настоящей методике поверки.

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 по m/z 283,8. Результат определения будет выведен в суммарном рапорте результатов. Порядок действий при определении указан в приложении А 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 1000:1.

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 мкг/л (100 пг/мм³). Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении Б к настоящей методике поверки.

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. 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:

$$S_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

$$S_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

где: t – среднее арифметическое результатов n - измерений времени удерживания;

S - среднее арифметическое результатов n - измерений площади пика;

n – число измерений.

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 3,0 % по времени удерживания.

7. Оформление результатов поверки

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

7.2. Детекторы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными.

7.3. При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

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

7.5 Знак поверки наносится на лицевую панель детектора, как показано на рисунке 2 и (или) на свидетельство о поверке.

Порядок действий по получению отчета с использованием программы

MassHunter /Qualitative Analysers :

- Open Data Files (загружаем требуемые сигналы).
- Calculate signal-to-Noise-Hiht-AutoRMS- Automatic noise region detection- Noise region boundary (start time 0 min, end time 10 мин, noise region width 0,0 min) - (рассчитываем отношение сигнал/шум)
- Configuration-Chromatogram Display Option-Peak labels Retention Time/Area (выводим данные о времени удерживания и площади на экран)
- вносим данные в сводный отчет Excel:

RT	Area	Heighth	
7,656	186666,11	179413,28	
7,649	194948,10	176488,50	
7,649	191410,43	170336,48	
7,649	195038,88	169851,99	
7,649	194015,03	170894,15	
Average	7,65	192415,71	173396,88
SD	0,00	3532,72	4299,74
RSD	0,04	1,84	2,48

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, высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.
- 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 1770-74) заполненную приблизительно на 700 мл изоктаном.
 - 2.1.4. Доводят объем смеси в колбе до метки 1000 мл 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 контрольных растворов 10 мкг/л (10 нг/мм³) и 100 мкг/л методом последовательного объемного разбавления изоктаном (при необходимости в два этапа).
 - 2.1.6.. Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации, вычисляют используя следующую формулу:

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

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 контрольном растворе.