

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора
ФГБУ «ВНИИМС»



Ф.В. Булыгин
М.п.
«19» июня 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений.

Хромато-масс-спектрометры жидкостные с тройным квадруполом

EXPEC L-Chrom MS

Методика поверки

МП 205-09-2023

Москва 2023 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на хромато-масс-спектрометры жидкостные с тройным квадруполем EXPEC L-Chrom MS (далее – хромато-масс-спектрометры), изготовленные фирмой "Hangzhou EXPEC Technology Co., Ltd.", Китай, и устанавливает методы и средства их первичной поверки после выпуска из производства и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Прослеживаемость поверяемого СИ обеспечивается посредством применения ГСО:

- к единице массовой доли в соответствии с поверочной схемой «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания органических и элементарноорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах», утвержденной Приказом Росстандарта от 10.06.2021 г. № 988, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 208-2019.

При определении метрологических характеристик поверяемого средства измерений используется метод косвенных измерений.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют операции, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции поверки	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр	7	Да	Да
2 Подготовка к поверке средства измерений	8	Да	Да ¹⁾
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	9	Да	Да ¹⁾
4 Опробование средства измерений:	10	Да	Да ¹⁾
– определение отношения сигнал/шум	10.1	Да	Да ¹⁾
5 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям:	11	Да	Да ¹⁾
– определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	11.1	Да	Да ¹⁾
– определение показателей точности результатов измерений	11.2	Да	Да ²⁾
6 Оформление результатов поверки	12	Да	Да

Примечания:

¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

2.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшее выполнение поверки прекращают.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С	от +18 до +25
- атмосферное давление, кПа	84,0 до 106,7
- относительная влажность воздуха, %	от 20 до 60

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

К проведению поверки допускаются поверители средств измерений в соответствии с областью аккредитации организации, аккредитованной в национальной системе аккредитации на проведение поверки средств измерений согласно законодательству Российской Федерации об аккредитации, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомленные с эксплуатационными документами.

Для получения экспериментальных данных с прибора допускается участие сервис-инженера или оператора, обслуживающего средство измерений (под контролем поверителя).

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
3.1	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 15 °С до 25 °С с абсолютной погрешностью не более ± 1 °С. Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 % до 80 % с абсолютной погрешностью не более ± 3 %. Средства измерений атмосферного давления в диапазоне измерений от 84,0 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более ± 3 кПа.	Барометр-анероид БАММ-1, рег. № 5738-76. Прибор комбинированный TESTO мод. 608-H1, рег. № 53505-13.
8.1.1 ,10.1, 11.1	Контрольный раствор с массовой концентрацией резерпина 1 мкг/дм ³ .	Контрольный раствор, приготовленный из ГСО 12061-2022 по методике, приведенной в приложении А.
	Вспомогательные средства поверки: Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с пределом взвешивания 200 г. Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74. Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-25, ГОСТ 29169-91. Стаканы В-1-50ТС, ГОСТ 25336-82. Вода для лабораторного анализа степень чистоты 1, ГОСТ Р 52501-2005. Метанол марки А, ГОСТ 2222-95.	

5.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений для поверки должны быть утвержденного типа, поверены и соответствовать требованиям методики поверки. Стандартные образцы, используемые при поверке, должны быть утвержденного типа и соответствовать требованиям методики поверки и иметь действующие паспорта.

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки выполняют требования безопасности, изложенные в РЭ хромато-масс-спектрометра.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При внешнем осмотре устанавливают

- соответствие комплектности поверяемого хромато-масс-спектрометра требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- отсутствие видимых механических повреждений, влияющих на работоспособность хромато-масс-спектрометра.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

8.1.1 Готовят контрольные растворы резерпина в метаноле с массовой концентрацией 1, 10 мкг/дм³. Методика приготовления контрольных растворов приведена в приложении А.

8.1.2 Перед проведением поверки хромато-масс-спектрометр готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Запускают ПО хромато-масс-спектрометра, открывают вкладку Help/About.

В открывающемся окне высвечивается наименование ПО и номер версии.. Идентификационные данные ПО должны соответствовать приведенным в таблице 4.

Таблица 4 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	MassExpert
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	MassExpert.P004.V005.002
Цифровой идентификатор ПО	-

Результаты проверки считают удовлетворительными, если идентификационные данные ПО соответствуют приведенным в таблице 4.

10 ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При опробовании определяют отношение сигнал/шум.

10.1 Определение отношения сигнал/шум

Определение отношения сигнал/шум выполняют на хромато-масс-спектрометре, укомплектованном капилляром (материал РЕЕК, 0,1 мм внутренний диаметр, длина не менее 50 см). Определение отношения сигнал/шум проводят с использованием контрольного раствора резерпина в метаноле с массовой концентрацией 1 мкг/дм³, приготовленного по методике, приведенной в Приложении А. Устанавливают в соответствии с руководством по эксплуатации режим ионизации ESI+ и/или APCI+ (таблица 5).

Вводят пробу контрольного раствора. Находят отношение сигнал/шум (S/N) для резерпина для перехода m/z 609,3 > 195,1. Значения отношения сигнал/шум рассчитывают с по-

мощью программного обеспечения при условиях: сглаживание Wave_Filter, smoothing times-1, levels – 5, noise 0,5 min.

Таблица 5 – Режимные параметры

Характеристика	Значение	
	ESI+	APCI+
Режим ионизации	ESI+	APCI+
Напряжение на распыляющем капилляре (Capillary), В	5	-
Ток на игле коронного разряда Corona needle current (uA)	-	5
Напряжение на конусе (Sampling cone), В	50	50
Напряжение на плате конуса (Curtain plate), В	600	600
Температура газа десольватации (Desolvation gas) °С	500	500
Поток распыляющего газа (Nebulizer gas), дм ³ /мин	1,3	0,6
Поток газа десольватации (Desolvation gas), дм ³ /мин	8	5
Блокирующий газ (Blockback gas), дм ³ /мин	1	1,1
Выходное напряжение (Outlet voltage), В	50	50
Напряжение умножителя (Multiplier voltage), В, не менее	2300	2300
Элюент	метанол	
Скорость потока элюента, см ³ /мин	0,4	
Объем вводимой пробы, мм ³	10	
Переход MRM	609,3 > 195,1	

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения отношения сигнал/шум не менее значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение	
	ESI	APCI
Источник ионизации	ESI	APCI
Отношение сигнал/шум, не менее - при дозировании 10 пг резерпина, положительная ионизация, при отслеживании множественных реакций (MRM) по пику дочернего иона m/z 195,1 (m/z родительского иона 609,3)	20 000/1	20 000/1
Предел допускаемых значений относительного СКО выходного сигнала, %, не более - времени удерживания - площади пика	2 5	2 7

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

11.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала

Определение относительного СКО выходного сигнала выполняют на хромато-масс-спектрометре, укомплектованном аналитической колонкой. Выбирают режим ионизации ESI+ и/или APCI+. Измерения проводят после выхода хромато-масс-спектрометра на режим при условиях, указанных в таблице 5, и в соответствии с руководством по эксплуатации. Используют контрольный раствор резерпина в метаноле с массовой концентрацией 10 мкг/дм³, приготовленный по методике, приведенной в Приложении А.

Контрольный раствор вводят в хромато-масс-спектрометр не менее 6 раз, измеряют значения выходного сигнала (площади пиков и времени удерживания) и вычисляют их среднее арифметическое значение. Повторяют операцию несколько раз до получения шести достоверных измерений. Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания);

X_i - значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) при i -ом измерении;

n – количество измерений.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения относительного СКО выходного сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 6.

11.2 Определение показателей точности результатов измерений

При проведении периодической поверки хромато-масс-спектрометров, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в методике измерений.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

12.1 Результаты поверки хромато-масс-спектрометра заносят в протокол произвольной формы.

12.2 Результаты поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

12.3 На хромато-масс-спектрометр, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности с указанием причин по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

12.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник отдела ФГБУ "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГБУ "ВНИИМС", к.х.н.

О.Л. Рутенберг

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 ГСО 12061-2022 стандартный образец состава резерпина (Рзп-ВНИИМ-ЭС), интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли резерпина от 99,3 % до 99,85 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95 \pm (0,46 \cdot (100-w))$ %, где w – массовая доля резерпина, %.

А.1.2 Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011, с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

А.1.3 Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74.

А.1.4 Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-25, ГОСТ 29169-91.

А.1.5 Стаканы В-1-50ТС, ГОСТ 25336-82.

А.1.6 Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501-2005.

А.1.7 Метанол марки А, ГОСТ 2222-95.

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА РЕЗЕРПИНА

А.2.1. Приготовление исходного раствора резерпина с массовой концентрацией 10 мг/дм³

Взвешивают в стакане 10,0 мг резерпина, добавляют 25 см³ раствора метанола, перемешивают. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Ополаскивают стакан метанолом, раствор переносят в мерную колбу, доводят до метки метанолом, перемешивают.

А.2.2 Приготовление раствора резерпина с массовой концентрацией 0,1 мг/дм³
1 см³ раствора, приготовленного по А.2.1, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки метанолом. Тщательно перемешивают.

А.2.3 Приготовление раствора резерпина с массовой концентрацией 0,01 мг/дм³
(10 мкг/дм³)

1 см³ раствора, приготовленного по А.2.1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки метанолом. Тщательно перемешивают.

А.2.4 Приготовление контрольного раствора резерпина с массовой концентрацией 0,001 мг/дм³ (1 мкг/дм³)

1 см³ раствора, приготовленного по А.2.2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки метанолом. Тщательно перемешивают.