

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора ФГБУ «ВНИИМС»

Ф.В. Булыгин

28 08 2023 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хромато-масс-спектрометры газовые EXPEC 5231

Методика поверки

009-38-23 МП

Москва
2023 г.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на хромато-масс-спектрометры газовые ЕХРЕС 5231 (далее – хромато-масс-спектрометры), зав.№ 250Р2260007 и зав. № 257Р2290001, и устанавливает методику их первичной и периодических поверок.

Используемые средства поверки обеспечивают прослеживаемость хромато-масс-спектрометра к ГПЭ единицы массы (килограмма) ГЭТ 3-2020, что обеспечивается посредством использования поверенных средств измерений: весов и мерных колб через неразрывную цепь поверок в соответствии с ГПС для СИ массы, утвержденной приказом Росстандарта № 1622 от 04.07.2022 г.

Метод поверки основан на ГОСТ 8.485-2013 и включает применение средств измерений и стандартного образца утвержденного типа, приготовление контрольных растворов с известной концентрацией, определение чувствительности (отношения сигнал/шум); определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала.

В результате поверки должны быть подтверждены следующие метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование характеристики	Значение
Чувствительность (отношение сигнал/шум) в режиме ионизации электронным ударом при отслеживании множественных реакций (MRM, переход m/z 283,8 → 213,8) при дозировании 10 пг гексахлорбензола, не менее	3000:1
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала при дозировании 100 пг гексахлорбензола, %	
- по площади пика	10
- времени удержания	1,5

1 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице

2

Таблица 2

Наименование операции	Номер пункта методики	При первичной поверке	При периодической поверке
1. Внешний осмотр	6	Да	Да
2. Подготовка к поверке и опробование:	7	Да	Да
3. Проверка программного обеспечения	8	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям:	9	Да	Да
5. Определение чувствительности (отношение сигнал/шум)	9.1	Да	Да
6. Определение относительного среднего	9.2	Да	Да

Наименование операции	Номер пункта методики	При первичной поверке	При периодической поверке
квадратического отклонения выходного сигнала (площади пика) при вводе пробы через хроматограф			
7. Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	9.3	Да	Да

Возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений для данных СИ не предусматривается.

2 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

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

3 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, владеющие методом анализа, знающие принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации хромато-масс-спектрометров.

Для получения данных допускается участие операторов, обслуживающих хромато-масс-спектрометр (под контролем поверителя).

4 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

При проведении поверки применяют основные и вспомогательные средства поверки, указанные в таблице 3.

Таблица 3

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 7.3 Проверка условия проведения поверки	Средства измерений температуры окружающего воздуха в диапазоне от 0 до + 50 °С, предел допускаемой погрешности измерений $\pm 0,5$ °С Средства измерений относительной влажности окружающего воздуха в диапазоне от 5 % до 95 % предел допускаемой абсолютной погрешности ± 2 %, Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 600 до 1100 мбар предел допускаемой абсолютной погрешности ± 3 мбар	Измеритель комбинированный Testo 176-P1, рег. №48550-11

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
7.2 Подготовка контрольных растворов – Приложение 1	Средства измерений переменного объема от 100 до 1000 мкл, предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения фактического объема дозы 1,0 %	Дозаторы пипеточные Eppendorf Research Plus одноканальные с переменным объемом дозирования от 100 до 1000 мкл Рег. №55543-13
	Средство измерений массы по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с верхним пределом взвешивания 200 г класса точности 1 – специальный	Весы CPA225D-0CE, рег. №54391-13
	Средства измерений объема вместимостью 10 и 100 мл, 2-го класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74	Колбы мерные вместимостью 10 и 100 мл
	Средства измерений объема вместимостью 50 мл со шкалой по ГОСТ 25336-82	Стаканы В-1-50ТС
	СО с аттестованным значением массовой доли гексахлорбензола, массовая доля гексахлорбензола не менее 98,0 %, допускаемые значения абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm 0,5$ при $P=0,95$	ГСО № 9106-2008 состава пестицида гексахлорбензола
	Вспомогательное оборудование: Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83 Магнитная мешалка	
п. 9 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	Хроматографическая колонка Zebtron ZB-5ms 30м/0,25мм/0,25мкм	
Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, утвержденного типа стандартные образцы, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

5 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют требования безопасности, изложенные в руководстве по эксплуатации на хромато-масс-спектрометр.

6 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При внешнем осмотре устанавливают:

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

7 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

7.1 Проводят кондиционирование хроматографической колонки.

7.2 Готовят контрольный раствор. Процедура приготовления контрольного раствора приведена в приложении 1.

7.3 Проверяют условия проведения поверки

7.4 Опробование.

Хромато-масс-спектрометр готовят к работе в соответствии с разделом 4 руководства по эксплуатации. Результаты опробования считают положительными, если после выхода на режим не появляются информационные сообщения программного обеспечения, указывающие на возникновение фатальных ошибок.

8 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Метрологически значимым файлом является файл Analyse.exe, расположенный на рабочем столе (Desktop) в папке MassExpert.P004.V005.002. Расположение файла: «X:\User\Admin\Desktop\MassExpert.P004.V005.002...\MassAnalyst\Analyse.exe».

Запускают ПО Analyse software. Название ПО указано в верхней части открывшегося окна. Открывают вкладку Help/About. В открывшемся окне высвечивается номер версии ПО – рисунок 1

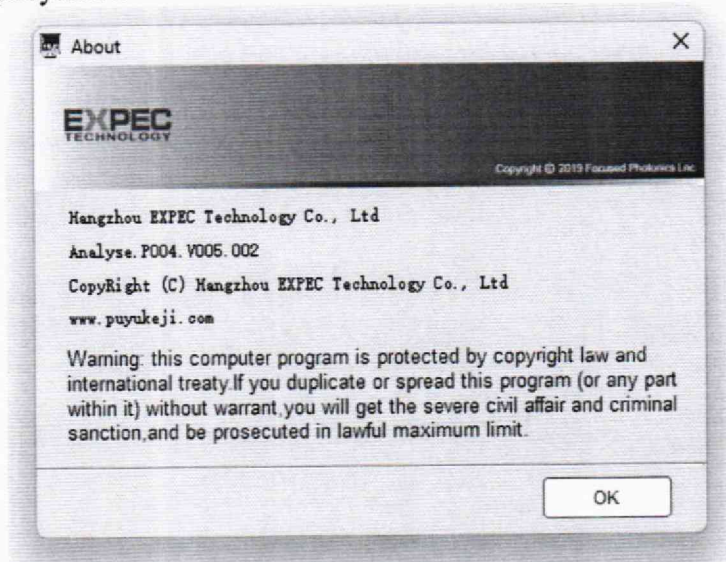


Рисунок 1- Номер версии ПО

Запускают интегрированную среду сценариев Windows PowerShell ISE (Пуск/Windows PowerShell ISE), во вкладке «Команды/Commands» выбирают команду Get-FileHash, в параметрах для «Get-FileHash» в строке «Path*» задают путь к файлу

Analyse.exe заключенный в кавычки, в строке «Algorithm» выбирают алгоритм вычисления «MD5». Нажимают кнопку «Запустить/Run» - рисунок 2

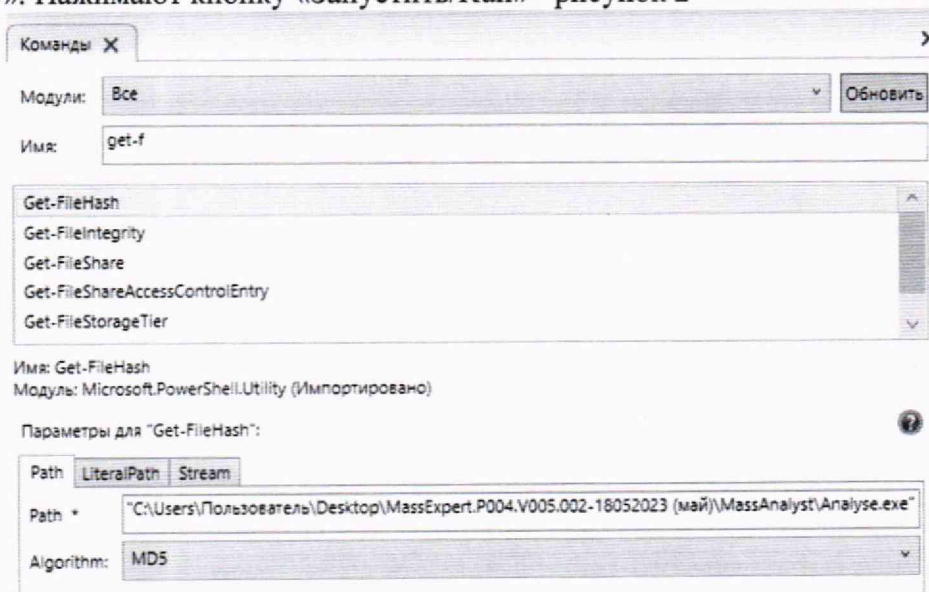


Рисунок 2 – Вычисление контрольной суммы

В окне «Сценарий/Script» выводится цифровой идентификатор ПО (Hash) – рисунок 3. Цифровой идентификатор ПО должен соответствовать приведенным в таблице 5.



Рисунок 3 – Результат вычисления контрольной суммы метрологически значимого файла Analyse.exe

9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

9.1 Определение чувствительности (отношение сигнал/шум).

Определение отношения сигнал/шум выполняют на хромато-масс-спектрометре, укомплектованном аналитической колонкой. Определение отношения сигнал/шум проводят с использованием контрольного раствора с массовой концентрацией гексахлорбензола 10 мкг/дм³, приготовленного по методике, указанной в приложении 1. Настройки режимов ионизации, сканирования, детектирования, при которых проводят определение отношения сигнал/шум, приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Условия измерений

Режимные параметры	Значение
Настройки для масс-спектрометра (вкладка MS)	
Режим сканирования/Scan mode	MRM
Открыть газ соударения/Turn on CID gas	Да
Время окончания (min)/ End time (min)	9
Название компонента/Compound name	GHB
Масса иона прекурсора/Precursor ion weight	283,8
Масса дочернего иона/Product ion weight	213,8
Время удержания/Dwell time	0.05
Энергия соударения/Collision energy	30

Режимные параметры	Значение	
Коэффициент разрешения/Resolution ratio	Unit-CID_Unit	
Пустое время/Blank time	5	
Время задержки/Delay time	5	
Настройка для газового хроматографа (вкладка GC)		
Вкладка Автодозатор/Auto-sampler:		
Установки метода/Method set		
Промывка иглы растворителем A/Needle wash with solvent A		
- перед инъекцией/Before injection, время/times	4	
- после инъекции/After injection, время/times	4	
- использование/Usage, %	30 %	
Промывка иглы растворителем B/Needle wash with solvent B		
- перед инъекцией/Before injection, время/times	0	
- после инъекции/After injection, время/times	0	
- использование/Usage, %	30 %	
Промывка иглы образцом/Sample wash needle		
- перед инъекцией/Before injection, время/times	1	
- использование/Usage, %	30	
Поправка на вязкость/Viscosity Delay, с		
Выдержка перед вводом/Swell before injection		
Количество промывок образцом/Number of pump samples		
Выдержка после ввода/Dwell after injection, с		
Объем ввода/Injection volume, мкл		
Инжектор/Inlet:		
Вкладка Инжектор/Inlet:		
Температура/Temperature, °C	250	
Режим ввода/Injection mode	Без деления/Splitless	
Режим управления/Control mode	Постоянная сила тока/Const flow	
Продувка газом-носителем/Carrier Gas Purge		
Скорость потока, мл/мин		
Время продувки, мин		
Линейная скорость/Linear velocity		
Обдув септы/Septum Purge, мл/мин		
Общий поток/Total flow, мл/мин		
Компенсация вакуума/Vacuum Compensation		
Колонка/Column	Установить параметры в соответствии с используемой аналитической колонкой	
Вкладка Термостат колонок/Column oven:		
Программирование температуры		
- порядок/Ramp	Начальное/ Initial	1
- скорость нагрева/Rate, °C/мин	0	40
- температура/Temperature, °C	50	200
- время выдержки/Hold time, мин	1	5

После выхода хромато-масс-спектрометра на режим вводят 1 мм³ контрольного раствора автоматически при помощи автосамплера.

Вычисление отношения сигнал/шум производится во вкладке Хроматограмма/Chromatogram, тип вычисления отношения сигнал/шум: RMS (режим среднеквадратичного значения выходного сигнала).

9.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площади пика и времени удержания) при вводе пробы через хроматограф

Определяют относительное СКО выходного сигнала по контрольному раствору с массовой концентрацией 100 мкг/см³ гексахлорбензола, приготовленному по методике, указанной в приложении 1, и при условиях, указанных в таблице 4, и в соответствии с руководством по эксплуатации.

Последовательно вводят 1 мм³ контрольного раствора. Контрольный раствор вводят в хромато-масс-спектрометр не менее 6 раз.

С помощью программного обеспечения Analyse software определить относительное среднее квадратичное отклонение выходного сигнала по площади пиков и времени удержания. Порядок действий при определении указан в приложении 2 к настоящей методике. Операцию по вводу контрольных растворов повторяют несколько раз до получения шести достоверных результатов измерений.

Вычисляют относительное среднее квадратичное отклонение (ОСКО) выходных сигналов по формуле (1):

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

Где X_i – i -ое значение выходного сигнала (времени удержания или площади пика);

n – число измерений;

\bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удержания).

9.3 Подтверждение соответствия си метрологическим требованиям

Хромато-масс-спектрометр считается прошедшим поверку, если выполняются условия, изложенные в пунктах 9.3.1-9.3.4.

9.3.1 Условия поверки соответствуют п. 2.

9.3.2 Результаты проверки ПО соответствуют приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Наименования программного обеспечения	Analyse software
Идентификационное наименование ПО	Analyse
Номер версии (идентификационный номер) ПО	P004.V005.002 и выше
Цифровой идентификатор ПО	D4A3DA687CF7040182F977323E5B530F
Алгоритм вычисления цифрового	MD5

9.3.3 Отношение сигнал/шум не менее 3000:1.

9.3.4 Значения относительного СКО выходного сигнала не превышают 10,0 % по площади пика и 1,5 % по времени удержания.

10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

10.1 Результаты поверки заносят в протокол произвольной формы.

10.2 Положительные результаты поверки хромато-масс-спектрометров оформляются в соответствии с приказом Минпромторга РФ № 2510 от 31.07.2020 г.

10.3 При отрицательных результатах хромато-масс-спектрометры признаются непригодными к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и оформляют результаты поверки в соответствии с приказом Минпромторга РФ № 2510 от 31.07.2020 г.

10.4 Сведения о результатах поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

10.5 При наличии письменного заявления владельца или лица, предоставляющего хромато-масс-спектрометры на поверку, свидетельство о поверке СИ или извещение о непригодности к применению СИ оформляются на бумажном носителе или в виде электронного документа (при наличии технической возможности).

Начальник лаборатории

Е.В. Кулябина

Ведущий инженер

О.Н. Мелкова

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Методика предназначена для приготовления контрольных растворов гексахлорбензола.

1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

1.1 ГСО 9106-2008 Стандартный образец состав гексахлорбензола.

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

1.3 Колбы мерные наливные 2-10-2 и 2-100-2 по ГОСТ 1770-74.

1.4 Дозаторы пипеточные Eppendorf Research Plus одноканальные с переменным объемом дозирования от 100 до 1000 мкл

1.5 Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

2.1 Приготовление контрольных растворов гексахлорбензола

2.1.1 Приготовление раствора А с массовой концентрацией гексахлорбензола 100 мг/дм³.

В емкость для взвешивания, помещенную на чашу аналитических весов, вносят 10 мг гексахлорбензола. Дозатором пипеточным добавляют в емкость для взвешивания 1 см³ изооктана, после чего переливают полученную смесь в мерную колбу вместимостью 100 см³. Повторяют данную операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объем смеси в колбе до метки изооктаном.

2.1.2 Приготовление раствора Б с массовой концентрацией гексахлорбензола 10 мг/дм³.

1 см³ раствора А отбирают дозатором пипеточным и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см³. Доводят объем раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.3 Приготовление раствора В с массовой концентрацией гексахлорбензола 1 мг/дм³.

1 см³ раствора Б отбирают дозатором пипеточным и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см³. Доводят объем раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.4 Приготовление раствора Г с массовой концентрацией гексахлорбензола 100 мкг/дм³ (100 пг/мм³).

1 см³ раствора В отбирают дозатором пипеточным и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см³. Доводят объем раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.5 Приготовление раствора Д с массовой концентрацией гексахлорбензола 10 мкг/дм³ (10 пг/мм³).

1 см³ раствора Г отбирают дозатором пипеточным и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см³. Доводят объем раствора в колбе до метки изооктаном.






3 ХРАНЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Контрольный раствор А может храниться в герметично закрытом сосуде не более 30 дней; контрольные растворы Б, В и Г не более 10 дней.

3.2 Контрольный раствор Д хранению не подлежит.

ПОРЯДОК

действий по получению отчета с использованием программы

- 1 В программе MassExpert запускается Программное обеспечение для анализа/Analyse software
- 2 В Analyse software выбирается Количественный анализ/Qualitative Analysers
- 3 Во вкладке Браузер данных/Data browser выбирается значок  Open Data files (загружаем требуемые сигналы).
- 4 Во вкладке Браузер данных/ Data browser выбираются требуемые данные (ставятся галочки).
- 5 В окне Результаты графика ТИС/TIC chart result выбирается значок  Наложение графиков/Spectral stacking и закрываются единичные графики.
- 6 В окне Результаты графика ТИС/ TIC chart result выбирается значок  Список с информацией о пике/Peak information list/
- 7 В окне Результаты графика ТИС/ TIC chart result выбирается значок  Автоинтегрирование/Automatic integration.
В окне Список хроматографических пиков/List of chromatogram peaks выводится информация о выходных сигналах по площади пиков и времени удержания.
Примечание: при необходимости осуществляется настройка параметров интегрирования (значок ) и настраиваются параметры минимальной ширины пика, площади пика, начальное и конечное время интегрирования пика.
- 8 В области окна Список хроматографических пиков/ List of chromatogram peaks при нажатии правой клавиши мыши выбирается RSD Calculate.
- 9 В окне Рассчитать СКО/Select object выбирается объект Отклик/Peak area или Время удержания/Retain time и нажимается кнопка Вычислить/Calculate RSD. Выводятся данные об ОСКО выходного сигнала по площади пиков и времени удержания на экран.
- 10 Данные вносятся в протокол.