

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ФГУП «ВНИИМ  
им. Д.И. Менделеева»



В.И. Ханов

25 декабря 2015 г.

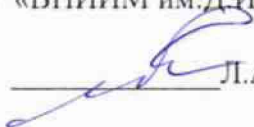
Хромато-масс-спектрометры газовые EVOQ GC-TQ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-242-1978 -2015

н.р. 63898-16

Руководитель отдела  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

  
Л.А. Конопелько

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

  
М.А. Мешалкин

С. Петербург  
2015 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хромато-масс-спектрометры газовые EVOQ GC-TQ и устанавливает методы и средства их первичной поверки (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверки (в процессе эксплуатации). Интервал между поверками - 1 год.

## 1. Операции поверки

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			при вводе в эксплуатацию	при эксплуатации и после ремонта
1.	Подготовка к поверке.	5	да	да
2.	Внешний осмотр.	6.1	да	да
3.	Опробование.	6.2	да	да
4.	Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.2.2	да	да
5.	Определение метрологических характеристик.	6.3	да <sup>1)</sup>	да
6.	Определение метрологических характеристик по НД на МВИ	-	да <sup>2)</sup>	нет

**Примечания:** <sup>1)</sup> Проводится только при отсутствии стандартизированной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хромато-масс-спектрометра.

<sup>2)</sup> Проводится при наличии стандартизированной (аттестованной) методики/методик выполнения измерений с использованием поверяемого хромато-масс-спектрометра.

Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации», допускается проводить периодическую поверку в соответствии с разделами «Контроль точности» аттестованных государственными научными метрологическими центрами методик выполнения измерений (далее – МВИ) или разделов «Контроль точности (погрешности, прецизионности, неопределенности)» или «Обработка результатов измерений» стандартизованных МВИ, реализованных на поверяемом хроматографе (см. примечания к табл.1).

При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка хромато-масс-спектрометра прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

## 2. Средства поверки

1. Колба Кн 01-100-14/23-ТСХ, ГОСТ 25336-82.
2. Колба мерная 2(4)-50-2 ГОСТ 1770-74.
3. Пипетка вместимостью 0,5 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227-91.
4. Весы аналитические специального класса точности по ГОСТ 24104-2001.
5. Мешалка ММ-5 ТУ25-11-834-80.
6. Стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008
7. н-Гексан по ТУ 2631-003-05807999-98.
8. Капиллярная колонка BR-5ms длиной 15 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм или аналогичная.

9. Термометр лабораторный ТЛ4-Б2 ГОСТ 28498-90, диапазон измерений (0 - 50)° С, цена деления 0,1° С.
10. Барометр-анероид М-98 ТУ 25-11-1316-76.
11. Психрометр аспирационный МБ-4М ГОСТ 6353-52, диапазон измерения относительной влажности (10 - 100) %.

Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь свидетельства о поверке, а ГСО и химические реактивы - действующие паспорта.

Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в РФ, с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

### 3. Условия поверки

3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 15 ... 25;
- допустимое изменение температуры в помещении, °С/час не более 1
- атмосферное давление, кПа 84 ... 107;
- относительная влажность воздуха, % 20 ... 80;
- напряжение питания переменного тока, В 220<sup>+22</sup><sub>-33</sub>;
- частота переменного тока, Гц 49 ... 51.

3.2. Перед проведением поверки прибор следует подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

### 4. Требования безопасности

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации

### 5. Подготовка к поверке и требования к квалификации поверителей

5.1. Приготовить поверочные растворы, указанные в таблице 1. Методика приготовления растворов приведена в приложении Б к настоящей методике поверки.

Таблица 1

№	Поверочный раствор	Массовая концентрация определяемого компонента (гексахлорбензола)
1	Гексахлорбензол в гексане	1 пг/мкл
2	Гексахлорбензол в гексане	10 пг/мкл

5.2. Перед проведением измерений рекомендуется провести кондиционирование хроматографической колонки в соответствии с инструкцией по эксплуатации на газовый хроматограф.

К проведению измерений по поверке допускаются лица, изучившие техническое описание, руководство по эксплуатации и методику поверки хромато-масс-спектрометра.

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

### 6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр.

При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений корпуса
- целостность элементов кнопочной панели
- надежность крепления соединительных элементов.

6.2. Опробование.

6.2.1. Запустить программу управления прибором, дождаться завершения операции по автоматическому тестированию. Прибор считается выдержавшим опробование если результат автотестирования положительный.

6.2.2 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.2.1. Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы MS Workstation в строке команд щелкнуть мышью на команде 'Help'. В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке About System Control, в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с возможными окнами приведена на рисунке 1.

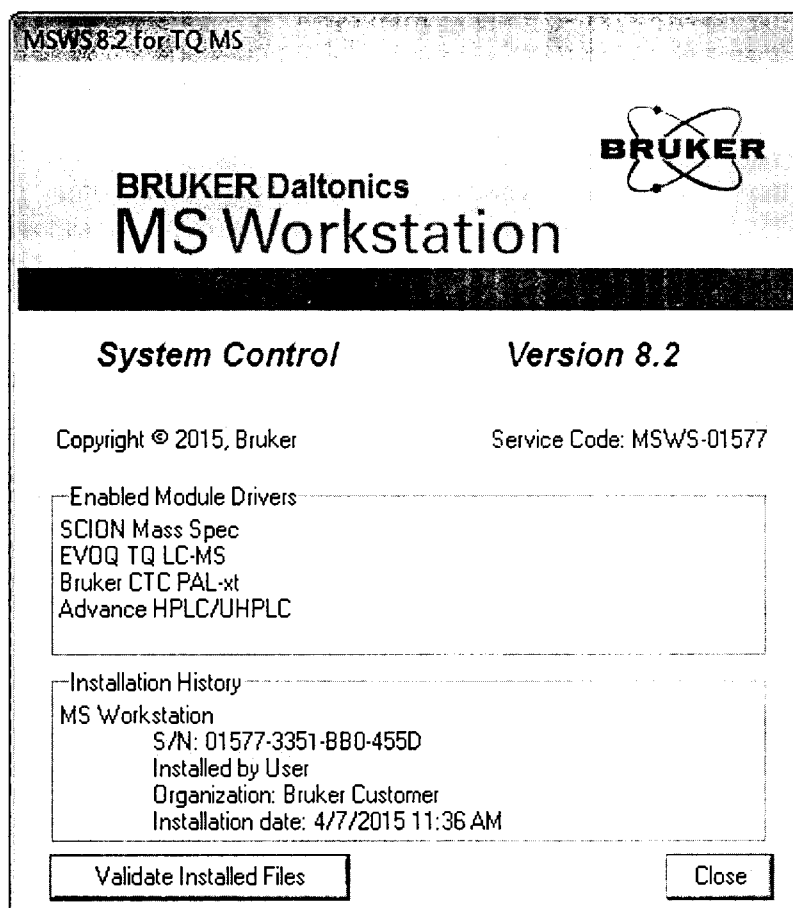


Рис.1 Окно с идентификационными данными System Control

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

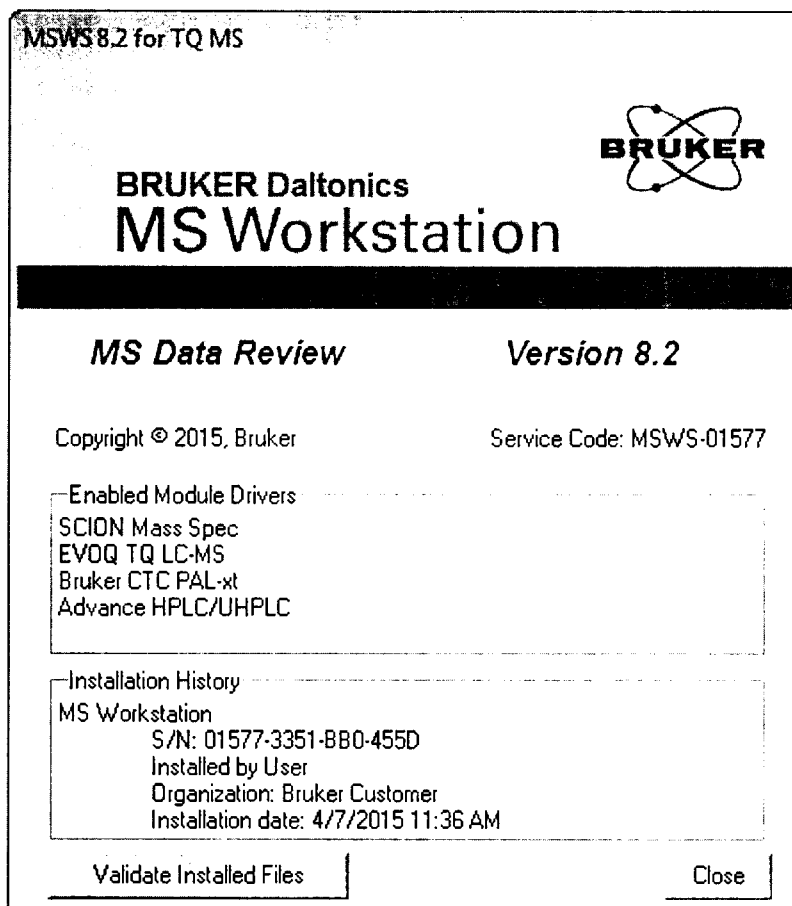


Рис.2 Окно с идентификационными данными MS Data Review

6.2.2.3. Хромато-масс-спектрометр считается выдержавшим поверку по п. 6.2.2, если номер версии ПО – не ниже 8.2.

6.3. Определение метрологических характеристик.

6.3.1. Определение чувствительности (отношение сигнал/шум) хромато-масс-спектрометра в режиме сканирования шкалы масс и электронной ионизации (режим "EI Full Scan").

6.3.1.1. Установить параметры хромато-масс-спектрометра, указанные в табл. 2.

Таблица 2

Газ-носитель	Гелий
Режим	Постоянный поток
Поток газа-носителя	1,5 мл/мин. *
Температурная программа термостата колонки	50 °C – 1 минута, конечная температура 200 °C - 0,5 минуты, скорость нагрева 20 °C/мин *
Температура испарителя	250°C*
Режим работы испарителя	“без деления/с делением потока”
Источник ионизации	Электронная ионизация (EI)
Температура источника	250°C*
Температуре интерфейса	250 °C*
Энергия электронов	70 эВ
Задержка включения филамента	3 минуты*
Режим работы масс-спектрометра (Scan	Full Scan

Тип)	
Диапазон сканирования m/z	50-300
Время сканирования (Scan time)	300 мс
Разрешение (Resolution) Q1	Unit (единичное)*
Используемая хроматографическая колонка:	Капиллярная колонка BR-5ms длиной 15 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм или аналогичная.

\* - параметры имеют рекомендательный характер и могут быть изменены с целью оптимизации результатов измерения.

6.3.1.2. Ввести 1 мкл поверочного раствора с массовой концентрацией 1 пг/мкл гексахлорбензола в гексане и с помощью программного обеспечения определить отношение сигнал/шум для m/z 286.

6.3.1.3. Повторить действия, указанные в п.6.3.1.2. еще четыре раза.

6.3.1.4. Результаты поверки по п.6.3.1 считаются положительными если в серии из пяти измерений наименьшее значение отношения сигнал/шум не менее 10:1.

6.3.2. Определение чувствительности (отношение сигнал/шум) хромато-масс-спектрометра в режиме электронного удара при отслеживании множественных реакций (MRM).

6.3.2.1. Установить параметры хромато-масс-спектрометра, указанные в табл. 3.

Таблица 3

Газ-носитель	Гелий
Режим	Постоянный поток
Поток газа-носителя	1,5 мл/мин. *
Температурная программа термостата колонки	50 °С – 1 минута, конечная температура 200 °С - 0,5 минуты, скорость нагрева 20 °С/мин *
Температура испарителя	250°С*
Режим работы испарителя	“без деления/с делением потока”
Источник ионизации	Электронная ионизация (EI)
Температура источника	250°С*
Температура интерфейса	250 °С*
Энергия электронов	70 эВ
Задержка включения филамента	3 минуты*
Режим работы масс-спектрометра (Scan Type)	MRM
Время сканирования (Scan Time)	100 мс*
Ион-предшественник (Precursor)	284,0
Ион-продукт (Product)	212,0
Энергия соударений (Collision Energy)	30 эВ*
Разрешение (Resolution) Q1 и Q3	Standard (стандартное)*
Используемая хроматографическая колонка	Капиллярная колонка BR-5ms длиной 15 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм или аналогичная.

\* - параметры имеют рекомендательный характер и могут быть изменены с целью оптимизации результатов измерения.

6.3.2.2. Ввести 1 мкл поверочного раствора с массовой концентрацией 1 пг/мкл гексахлорбензола в гексане и с помощью программного обеспечения определить отношение сигнал/шум для перехода  $m/z$  282-212.

6.3.2.3. Повторить действия, указанные в п. 6.3.2.2 еще четыре раза.

6.3.2.4. Результаты поверки по п. 6.3.2 считаются положительными, если из серии пяти измерений наименьшее значение отношения сигнал/шум не менее 500:1.

6.3.3 Определение относительного СКО выходного сигнала.

6.3.3.1. Определение СКО выходного сигнала проводят по поверочному раствору с массовой концентрацией 10 пг/мкл гексахлорбензола в гексане.

6.3.3.2. Условия, при которых проводятся определения, указаны в п. 6.3.2.1.

6.3.3.3. Объем вводимой пробы – 1 мкл.

6.3.3.4. Последовательно ввести пробу в прибор и зафиксировать время удерживания и площадь пика гексахлорбензола. Повторяют операцию восемь раз. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

6.3.3.5. С помощью программного обеспечения определить относительное СКО выходного сигнала по площади пика и времени удерживания. Порядок действий при определении указан в приложении А к настоящей методике.

6.3.3.6. Возможно провести расчет СКО вручную по формуле:

$$S_r = \frac{100}{N} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (N - N_k)^2}{n-1}}, \% \quad (1)$$

где:  $N$  – среднее арифметическое результатов  $n$ - измерений;

$N_k$  –  $k$ -е значение результата измерений;

$n$  – число измерений.

Данные для ручного расчета берутся из суммарного рапорта результатов измерений.

6.3.3.7. Результаты поверки по п.6.3.3 считают положительными, если значение относительного СКО выходного сигнала не превышает 5,0 % по площади пика и 0,01 % по времени удерживания при автоматическом вводе пробы или 8,0% по площади и 0,05% по времени удерживания при ручном вводе пробы.

## 7. Оформление результатов поверки

7.1. Результаты поверки считаются положительными, если хромато-масс-спектрометр удовлетворяет требованиям настоящей методики поверки. При поверке заполняется протокол, рекомендуемая форма которого приведена в приложении С.

7.2. Положительные результаты поверки оформляются путем выдачи свидетельства о поверке по установленной форме

7.3. Результаты поверки считаются отрицательными, если при проведении поверки установлено несоответствие прибора хотя бы одному требованию настоящей методики поверки.

7.4. Отрицательные результаты поверки оформляются путем выдачи извещения о непригодности.

Порядок действий по получению отчета с использованием программы **MS Data Review**

- В строке меню нажать File-Select File/Chromatogram – загружаем требуемые хроматограммы
- В строке меню нажать Preferences-Plot View Chromatogram Pane. В открывшемся окне на вкладке Chromatogram Plot выбрать Filtered Data Only в разделе Plot, также выбрать Smooth Data (11 Point Smooth, Smoothing Method- Mean) и Remove Spikes (выбираем параметры сглаживания)
- В строке меню нажать Integrate – All plots. – интегрируем хроматограммы. В открывшемся окне выбираем настройки: Integration Parameters – Local, Peak Width – 6 секунд, Slope sensitivity – 100, Tangent - 10, Peak Size Reject – 1000. Также выбираем метод расчета шума: RMS.
- Нажимаем Integrate (интегрируем загруженный сигнал)
- Вносим полученные данные в сводный лист в Excel.

Примечание: параметры интегрирования имеют рекомендательный характер и могут быть изменены с целью оптимизации интегрирования.



## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОВЕРОЧНЫХ РАСТВОРОВ

1. Для приготовления поверочных растворов применяют следующее оборудование и реактивы:

- Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91.
- Стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.
- н-Гексан по ТУ 2631-003-05807999-98.
- Весы аналитические специального класса точности по ГОСТ 24104-2001.

2. *Приготовление раствора 10 мг/л (раствор «А»).*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают навеску гексахлорбензола (1,00±0,05) мг, доводят до метки гексаном. Срок хранения 7 дней при стандартных условиях.

3.2 *Приготовление растворов 10 нг/мкл и 1 нг/мкл*

Раствор «А» с массовой концентрацией 10 мг/л гексахлорбензола используется для приготовления поверочных растворов 10 мкг/л (10 нг/мкл) и 1 мкг/л (1 нг/мкл) методом последовательного объемного разбавления гексаном (при необходимости в несколько этапов).

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/дм<sup>3</sup>.

$V_{oi}$  - объем раствора, используемом в качестве исходного для разбавления.

$V_k$  - общий объем приготовленного раствора

$C_{li}$  - расчетная (требуемая) концентрация компонента в поверочном растворе.

4. При использовании средств измерений и стандартных образцов и реактивов, указанных в п.1. настоящего приложения, относительная погрешность поверочного раствора, приготовленного по данной методике не превышает ±5 %.

**ПРОТОКОЛ**

Хромато-масс-спектрометр \_\_\_\_\_ ЗАВ.№ \_\_\_\_\_

Принадлежит \_\_\_\_\_ ИНН \_\_\_\_\_

**Поверка проведена по :**  
Методике поверки \_\_\_\_\_

Сведения о методике измерений<sup>1</sup> \_\_\_\_\_

**Средства повер-**  
**ки** \_\_\_\_\_

**Условия поверки**

Температура окружающего воздуха, °С

Относительная влажность окружающего воздуха

Атмосферное давление, кПа

**Внешний осмотр** \_\_\_\_\_

**Опробование** \_\_\_\_\_

**Проверка соответствия ПО** \_\_\_\_\_

**Определение отношения сигнал/шум в режиме сканирования шкалы масс**

№ измерения	Результат определения значения отношения сигнал/шум	Допускаемое значение отношения сигнал/шум, не менее
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		

**Определение отношения сигнал/шум в режиме MRM**

№ измерения	Результат определения значения отношения сигнала/шум	Допускаемое значение отношения сигнала/шум, не менее
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		

<sup>1</sup> Если поверка проводится согласно МИ 2531-99

**Определение относительного СКО выходного сигнала ( $S_r$ )**

<b>№ измерения</b>	<b>Время удерживания (t)</b>	<b>Площадь пика (S)</b>
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
7.		
8.		
9.		

**Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)**

<b>Допускаемое значение (<math>S_r</math>), %, не более</b>	<b>Результат определения значения (<math>S_r</math>), %</b>

**Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)**

<b>Допускаемое значение (<math>S_r</math>), %, не более</b>	<b>Результат определения значения (<math>S_r</math>), %</b>