

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

Н.И. Ханов

21 декабря 2015 г.



Детекторы масс-спектрометрические
Flexar SQ 300 MS

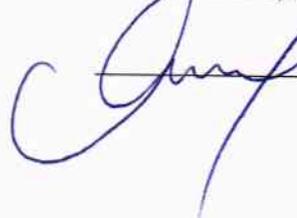
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-1977 -2015

р. 63906-16

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 распространяется на детекторы масс-спектрометрические Flexar SQ 300 MS 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 ¹⁾ | да |
| 6. | Определение метрологических характеристик по НД на МВИ | - | да ²⁾ | нет |

Примечания: ¹⁾ Проводится только при отсутствии стандартизованной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хромато-масс-спектрометра.

²⁾ Проводится при наличии стандартизованной (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 см³ по ГОСТ 29227-91.
4. Весы аналитические специального класса точности по ГОСТ 24104-2001.
5. Мешалка ММ-5 ТУ25-11-834-80.
6. Вода 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.

7. СО состава фенола ГСО 7101-94 или СО раствора фенола ГСО 9915-2011, ГСО 7270-96, ГСО 7346-96, ГСО 7353-97/7355-97, ГСО 8714-2005.
8. Кислота муравьиная марки «А» по ГОСТ 1706-78.
9. Барометр-анероид М-98 ТУ 25-11-1316-76 или аналогичный.
10. Термогигрометр электронный.

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 от 15 до 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⁺²²..33;
- 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 поверочный раствор, указанный в таблице 1. Методика приготовления раствора приведена в приложении А к настоящей методике поверки.

Таблица 1

| № | Поверочный раствор | Массовая концентрация фенола |
|---|--|------------------------------|
| 1 | Фенол в смеси вода/муравьиная кислота (99:1) | 0,1 мг/мл |

К проведению поверки допускаются лица, изучившие руководство по эксплуатации, методику поверки и аттестованные в качестве поверителей.

Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих детектор (под контролем поверителя).

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр.

При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности прибора технической документации;
- надежность крепления соединительных элементов.

6.2. Опробование.

6.2.1. Запустить программу управления прибором, дождаться завершения операции по автоматическому тестированию. Результат автотестирования должен быть положительный.

6.2.2 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.2.1. Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы SQ 300 MS Driver 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 1.

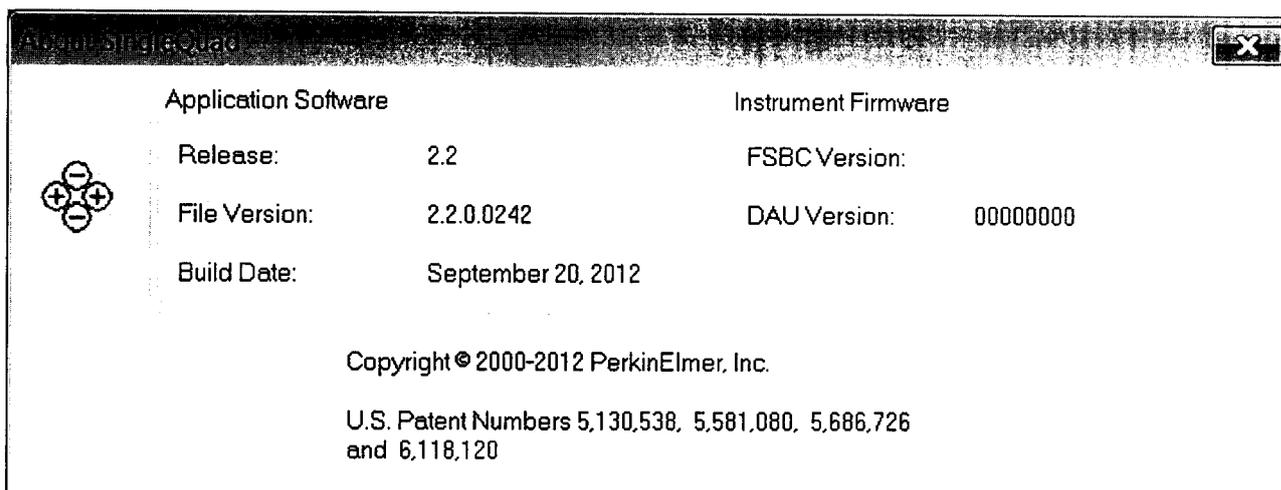


Рис.1 Окно с идентификационными данными ПО SQ 300 MS Driver

6.2.2.3. Детектор считается выдержавшим поверку по п. 6.2, если номер версии ПО - 2.2 или выше.

6.3. Определение метрологических характеристик.

6.3.1. Определение чувствительности (отношение сигнал/шум) хромато-масс-спектрометра

6.3.1.1. Установить следующие параметры детектора:

-ионизация: электроспрей, режим ионизации положительный (ESI+)

-скорость подачи рабочего раствора фенола в детектор (шприцевой насос) - 50 мкл/мин.

-время записи сигнала 1,1 ÷ 1,2 мин (немного более 1 минуты).

6.3.1.2. Для определения чувствительности используется контрольный раствор фенола в смеси вода/муравьиная кислота (99:1). Массовая концентрация фенола в контрольном растворе 0,1 мг/мл. Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А.

6.3.1.3. С помощью шприцевого насоса подать в детектор контрольный раствор фенола, зафиксировать выходной сигнал. Вид сигнала показан на рис. 1.

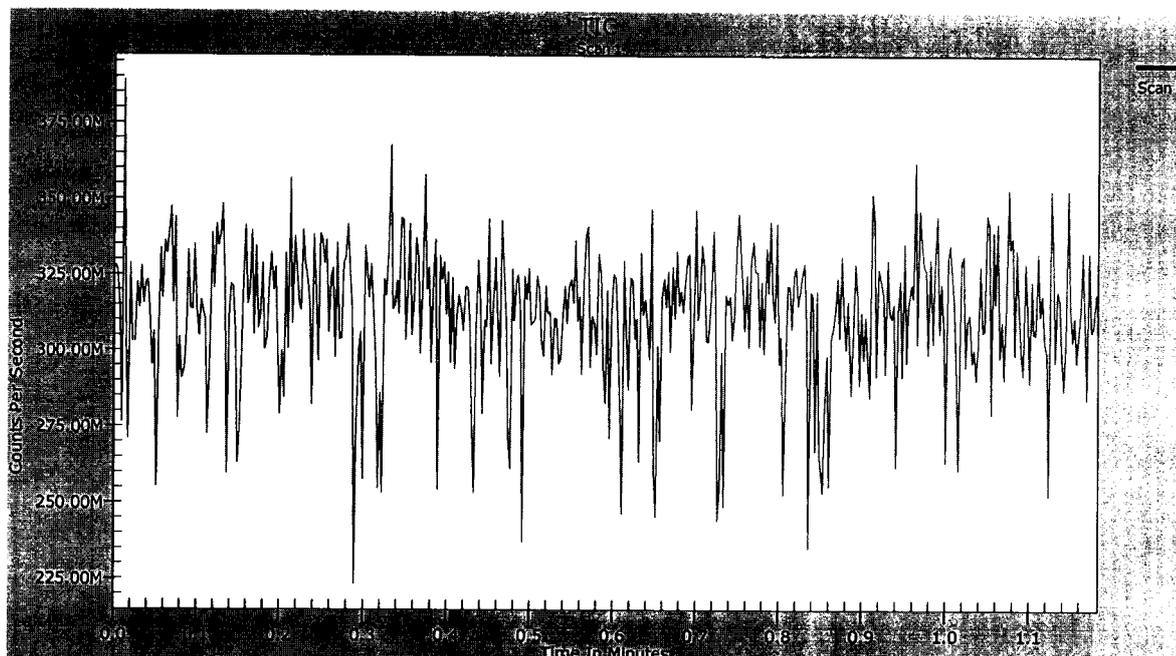


Рис.1. Вид сигнала детектора

6.3.1.4. С помощью мыши выбрать временной промежуток около 1 минуты; сигнал автоматически усредняется и на экране появляется масс-спектр, показанный во втором окне рисунка 2.

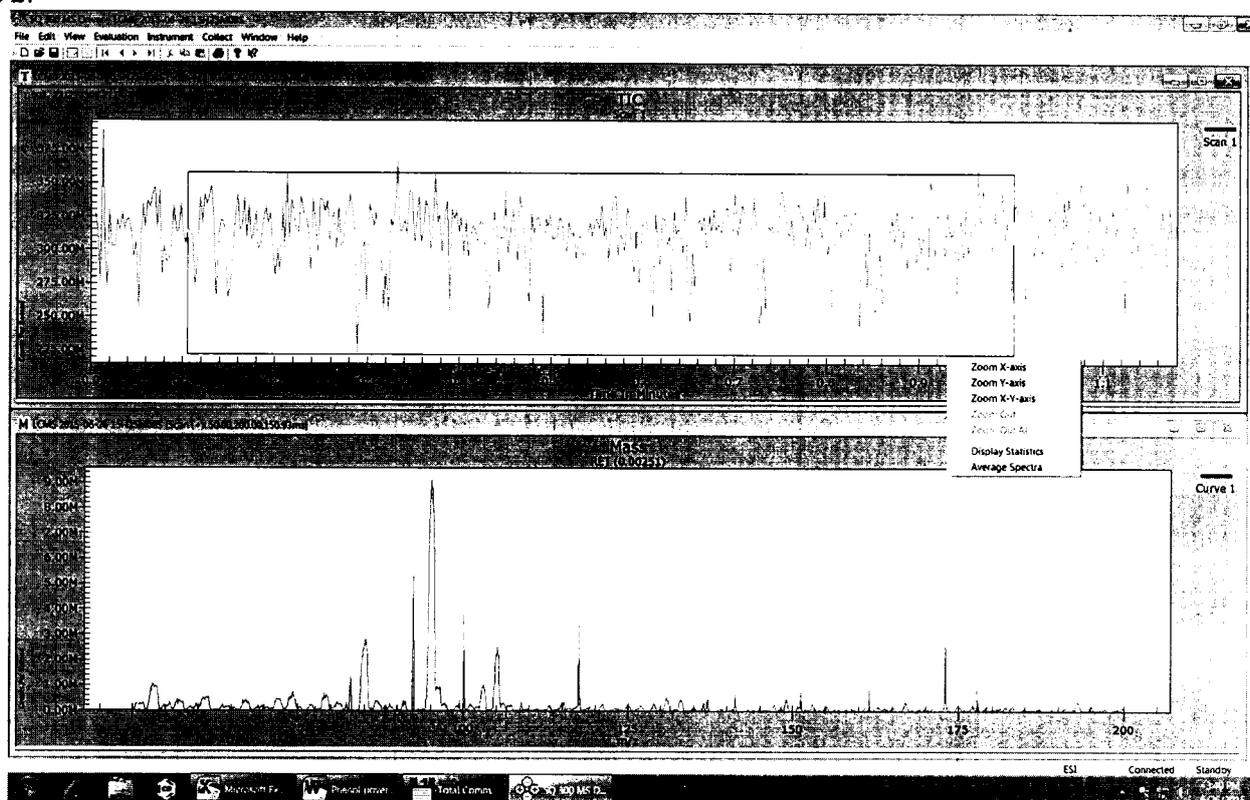


Рис.2. Масс-спектр обзорный (нижнее окно)

6.3.1.5. С помощью команд ПО выполнить идентификацию пиков. Вид масс-спектра показан на рис.3

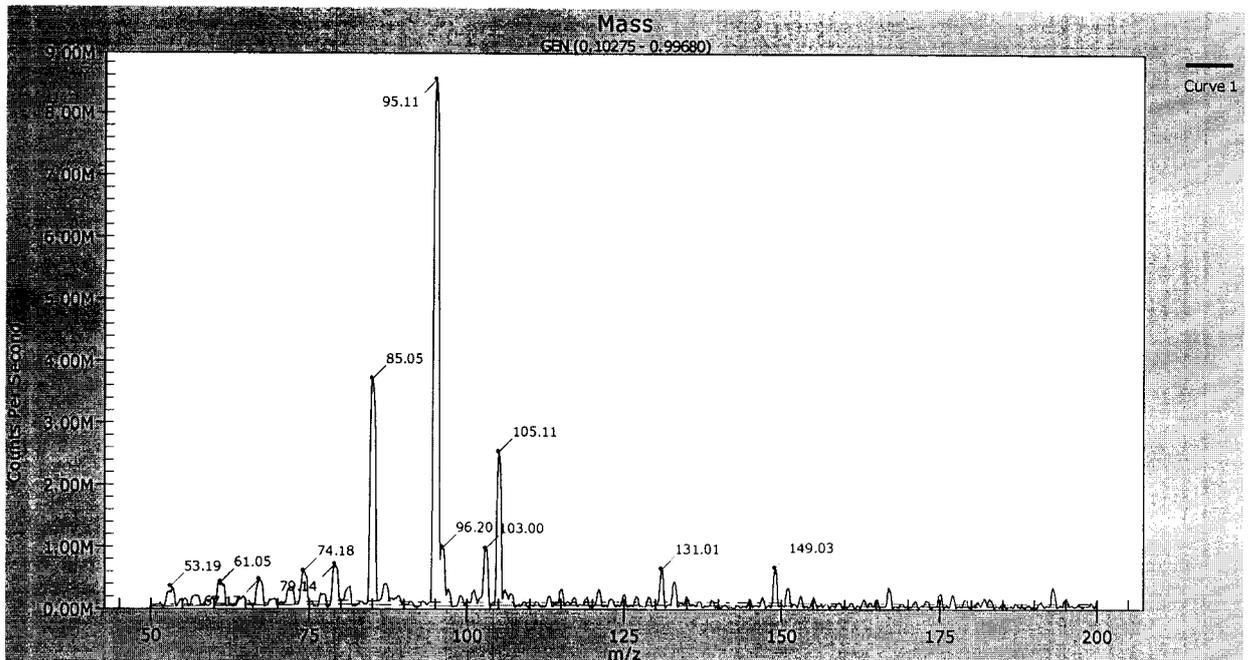


Рис.3. Масс-спектр с обозначением m/z пиков

6.3.1.6. Используя масс-спектр, полученный в п. 6.3.1.5 с помощью команд ПО провести интегрирование пиков. Результаты интегрирования показаны на рис.4.

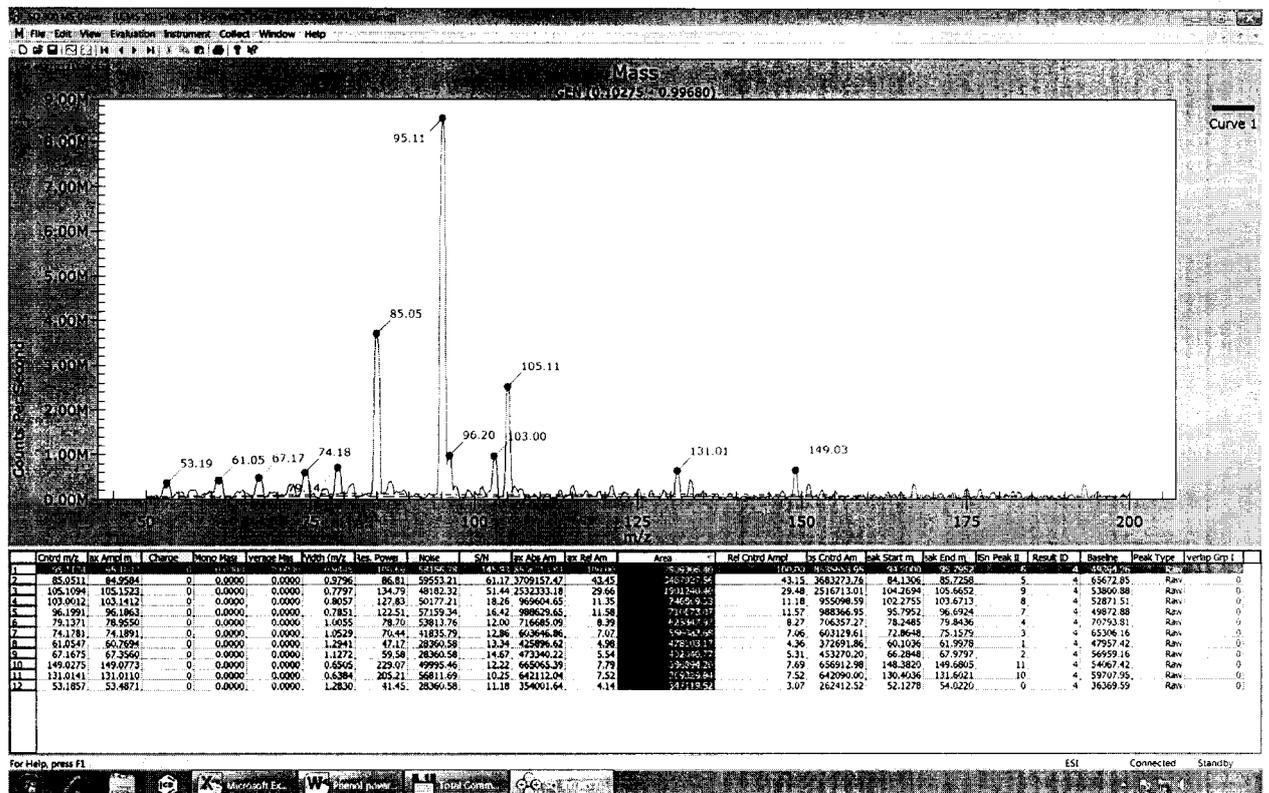


Рис.4. Вид окна с результатами интегрирования пиков

6.3.1.7. Из таблицы (рис.4) выписать значения шума (Noise) и высоты пика (Max Abs Amplitude) для m/z = 95 (пик фенола) и рассчитать отношение сигнал/шум.

6.3.1.8 Измерения и расчет отношения сигнал/шум повторить еще 9 раз.

6.3.1.9. Детектор считается прошедшим испытание по п. 6.3.1, если любое из полученных значений отношения сигнал/шум не менее 10.

6.3.2 Определение относительного СКО выходного сигнала.

6.3.2.1. Относительное СКО выходного сигнала рассчитывают с помощью электронных таблиц EXCEL по площадям пиков фенола, полученным при выполнении п. 6.3.1.

6.3.2.2. 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.

6.3.2.3. 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 площадей пиков;

N_k – k -е значение результата измерений площади пика;

n – число измерений.

6.3.2.4. Результаты испытаний по п.6.3.2 считают положительными, если значение относительного СКО выходного сигнала не превышает 6,0 %.

7. Оформление результатов поверки

7.1. Результаты поверки считаются положительными, если детектор удовлетворяет требованиям настоящей методики поверки. При поверке заполняется протокол, форма которого приведена в приложении Б.

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 с указанием причин непригодности.

Методика приготовления контрольных растворов

1. Для приготовления контрольных 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.
- ГСО фенола (может использоваться любой из ниже перечисленных ГСО фенола):
 - ГСО 7101-94 СО состава фенола
 - ГСО 9915-2011 СО состава раствора фенола в этаноле
 - ГСО 7270-96 СО состава раствора фенола в этаноле
 - ГСО 7346-96 СО состава раствора фенола
 - ГСО 7353-97/7355-97 СО состава раствора фенола в этаноле (набор 1/ОР)
 - ГСО 8714-2005 СО состава раствора фенола в этаноле
- Муравьиная кислота по ГОСТ 1706-78
- Вода 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.
- Весы аналитические специального класса точности по ГОСТ 24104-2001.

2. Приготовление раствора 1 мг/мл при использовании стандартного образца состава фенола ГСО 7101-94. (раствор «А»).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают навеску фенола (100±0,05) мг, доводят до метки 1% раствором муравьиной кислоты в воде. Срок хранения 3 дня при стандартных условиях.

3. Приготовление раствора 0,1 мг/мл.

Раствор «А» с массовой концентрацией 1 мг/мл фенола используется для приготовления контрольного раствора 0,1 мг/мл методом последовательного объемного разбавления 1% раствором муравьиной кислоты в воде (при необходимости в два этапа).

Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации вычисляют, используя следующую формулу:

$$C_{1i} = C_{oi} \cdot \frac{V_{oi}}{V_k}, \quad (A.1)$$

где C_{oi} - действительное значение концентрации компонента в растворе, используемом в качестве исходного для разбавления мг/дм³.

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

V_k - общий объем приготовленного раствора

C_{1i} - расчетная (требуемая) концентрация компонента в контрольном растворе.

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

5. Приготовление контрольного раствора 0,1 мг/мл из ГСО 9915-2011, ГСО 7270-96, ГСО 7346-96 СО, ГСО 7353-97/7355-97, ГСО 8714-2005.

Раствор СО используется для приготовления контрольного раствора 0,1 мг/мл методом последовательного объемного разбавления 1% раствором муравьиной кислоты в воде (при необходимости в несколько этапов).

Количество растворителя, необходимое для получения раствора требуемой концентрации вычисляют, используя следующую формулу:

$$C_{li} = C_{oi} \cdot \frac{V_{oi}}{V_k}, \quad (\text{A.2})$$

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

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

6. При использовании средств измерений, стандартных образцов и реактивов, указанных в п.1. настоящего приложения, относительная погрешность контрольного раствора, приготовленного по данной методике не превышает $\pm 5\%$.

Протокол поверки

Детектор масс-спектрометрический Flexar SQ 3000 MS, ЗАВ.№ _____

Принадлежит _____ ИНН _____

Поверка проведена по:

Методике поверки

Сведения о методике измерений¹

Средства поверки

Условия поверки

Температура окружающего воздуха, °С

Относительная влажность окружающего воздуха

Атмосферное давление, кПа

Внешний осмотр

Опробование

Проверка соответствия ПО

Результаты измерения отношения сигнал/шум

| № измерения | Величина шума, у.е. | Высота пика, у.е. | Отношение сигнал/шум |
|-------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| 1. | | | |
| 2. | | | |
| 3. | | | |
| 4. | | | |
| 5. | | | |
| 6. | | | |
| 7. | | | |
| 8. | | | |
| 9. | | | |
| 10. | | | |

Результаты определения СКО выходного сигнала

| № измерения | Площадь пика (S) |
|-------------|------------------|
| 1. | |
| 2. | |
| 3. | |
| 4. | |
| 5. | |
| 6. | |

¹ Если поверка проводится согласно МИ 2531-99

| | |
|---------|--|
| 7. | |
| 8. | |
| 9. | |
| 10. | |
| Среднее | |
| СКО | |
| ОСКО, % | |