

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

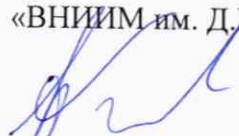
25.10.2019 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые
SCION моделей 436-GC и 456-GC

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП-242-1487-2013
(с Изменением №1)

Зам.руководителя отдела
Госэталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


А.В.Колобова

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


М.А.Мешалкин

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые SCION моделей 436-GC и 456-GC (далее - хроматографы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки до ввода в эксплуатацию или после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Методика распространяется только на вновь выпускаемые хроматографы. Интервал между поверками – 1 год.

1. Операции поверки

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

Таблица 1 – операции поверки

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование	6.2	Да	Да
— проверка соответствия ПО		Да	Да ¹⁾
— определение дрейфа и уровня шума нулевого сигнала		Да	Да
— определение предела детектирования		Да	Да
Определение относительного СКО выходного сигнала	6.3	Да	Да ¹⁾
Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа	6.4	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик по документу на методику выполнения измерений	—	Нет	Да ²⁾

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.

При наличии нормативных документов по ГОСТ 8.563-2009 на методику выполнения измерений опробование хроматографов проводят путем проверки их работоспособности в соответствии с НД на них, а определение метрологических характеристик, в соответствии с МИ 2531-99 «Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации», проводится с использованием образцов для контроля (ГСО, аттестованные смеси), материалов, реактивов, вспомогательного оборудования в соответствии с требованиями НД на МВИ. При выполнении поверки с использованием МВИ, пункты, отмеченные индексом ¹⁾ в таблице 1, не выполняются.

1.2. Операции поверки проводят с использованием капиллярной или насадочной колонки.

1.3 По заявлению владельца хроматографа (или другого лица, представившего хроматограф на поверку), допускается проведение поверки меньшего количества детекторов из состава хроматографа с обязательным указанием в свидетельстве о поверке сведений о поверенных детекторах.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2. Средства поверки

2.1. Основные средства поверки:

-стандартный образец состава гексадекана ГСО 7289-96, стандартный образец состава жидкой смеси метилпаратиона в гексане ГСО 11056-2018 или стандартный образец состава жидкой смеси метилпаратиона в изооктане ГСО 11057-2018, стандартный образец состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана) ГСО 8890-2007.

-стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы с диапазоном аттестованных значений молярной доли пропана (в азоте или гелии) от 1000 до 10000 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более ±10% (например: ГСО 10772-2016).

-стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы с диапазоном аттестованных значений молярной доли метана (в азоте или гелии) от 10 до 100 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более ±15 % (например: ГСО 10772-2016).

-стандартный образец состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами с диапазоном аттестованных значений молярной доли сероводорода (в азоте или гелии) от 1 до 100 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более ±10 % (например: ГСО 10771-2016).

2.2. Растворители:

Гексан "ХЧ" по ТУ 2631-003-05807999-98 или изооктан эталонный по ГОСТ 1433-83.

2.3 Вспомогательные средства поверки:

- меры вместимости: пипетки 2 класса точности по ГОСТ 29227-91, колбы наливные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74

- весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

- термогигрометр электронный или гигрометр психрометрический, зарегистрированные в Федеральном фонде по обеспечению единства измерений (например ФИФ №22129-09; ФИФ № 69566-17 или аналогичные).

2.4. Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых средств измерений с требуемой точностью.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2.5. При проведении поверки хроматографа для ввода пробы возможно использование как крана-дозатора или газоплотного шприца (п. 2.1) для ввода газовых проб, так и инжектора для ввода проб при помощи шприца для жидкости или автоматического дозатора (п.2.2).

2.6. При проведении поверки хроматографа с газовым краном-дозатором или при использовании газоплотного шприца для определения пределов детектирования и СКО выходных сигналов следует использовать поверочные газовые смеси, указанные в п.2.1. или аналогичные, допущенные к применению в установленном порядке.

2.7. При проведении поверки хроматографа с инжекторами, обеспечивающими шприцевой/автоматический ввод жидких проб, должны быть использованы поверочные смеси веществ, указанные в таблице №2. Смеси приготавливают согласно Приложению №1 к настоящей методике поверки или используют готовые.

Таблица 2 – Поверочные смеси

Тип детектора	Контрольное вещество/растворитель	Содержание определяемого компонента, мг/см ³
ДТП	Гексадекан/гексан или Гексадекан/изооктан	от 0,2 до 0,3
ПВД	Гексадекан/гексан или Гексадекан/изооктан	от 0,02 до 0,03
ЭЗД	Линдан/гексан или Линдан/изооктан	$(3,0-5,0) \times 10^{-5}$
ТИД	Метафос/гексан или Метафос/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$
ППФД	Метафос/гексан или Метафос/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$

(Измененная редакция, Изм. № 1)

3. Требования к квалификации поверителей

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

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°C
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) от 20 до 80%
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа

5. Подготовка к поверке

5.1. Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- приготовлены поверочные смеси согласно п. 2 настоящей методики,
- проведена проверка герметичности газовых линий 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.

5.2. Для хроматографа, 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. Опробование проводится в автоматическом режиме. После включения прибора и запуска управляющей программы, в случае успешного прохождения операций самотестирования прибора, на экране компьютера должно появиться стартовое окно программы управления. В противном случае на экране появляется сообщение об ошибке

6.2.2. Подтверждение соответствия программного обеспечения

Для определения номера версии встроенного программного обеспечения для управления хроматографами газовых SCION моделей 436-GC и 456-GC выполнить следующие действия:

- на панели управления хроматографа нажать кнопку «?»;
- на появившемся экране проверить версию ПО прибора. Копия экрана (пример) приведена на рисунке 1.

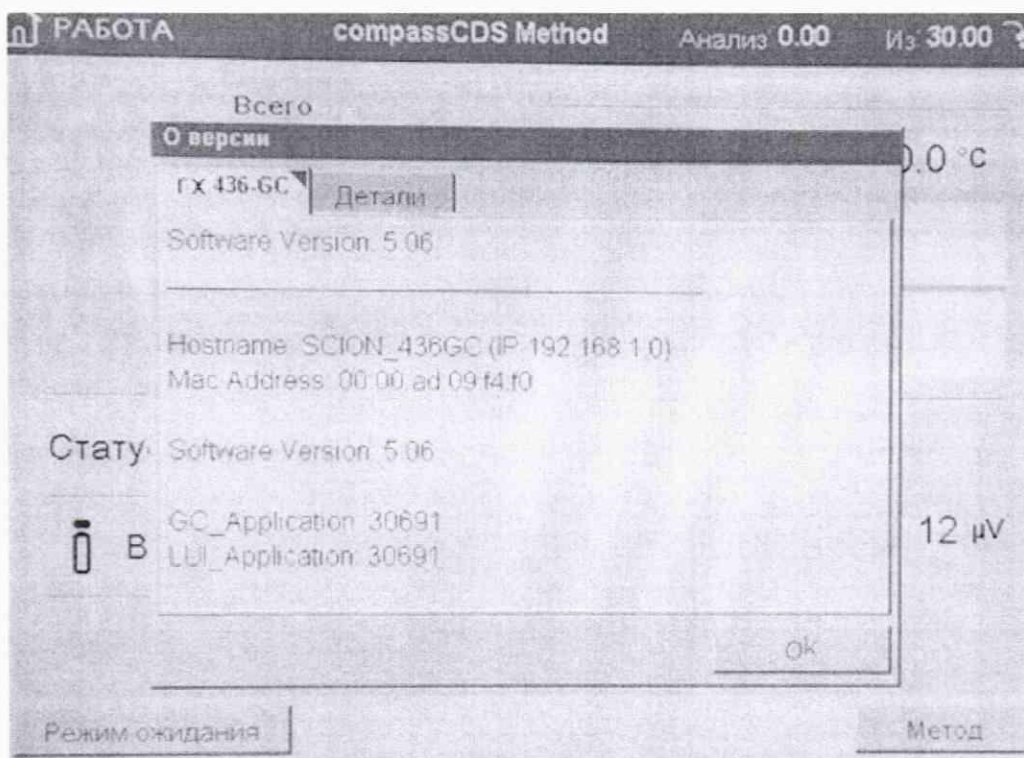


Рисунок 1 - Окно с идентификационными данными встроенного ПО

Определение номера версии автономного ПО 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 (пример) приведена на рисунке 2.

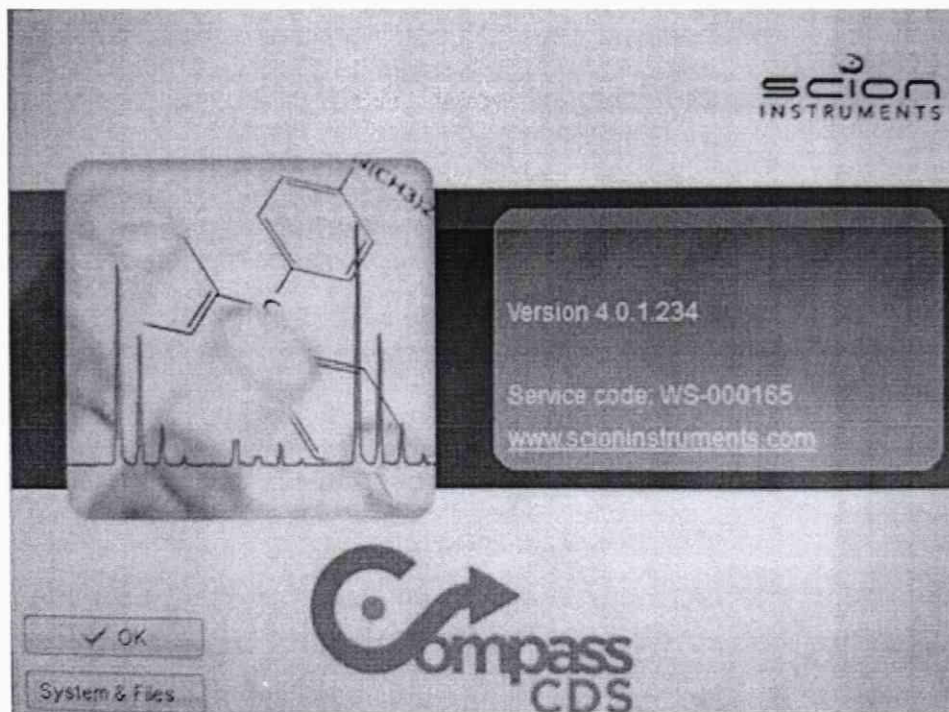


Рисунок 2 - Окно с идентификационными данными ПО CompassCDS

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 6.2.2, если номер версии встроенного ПО не ниже 5.06, а номер версии автономного ПО не ниже 3.0.0.51.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.2.3. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейфа нулевого сигнала и предела детектирования

6.2.3.1. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на рабочий режим и принимают его равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. Для определения уровня флуктуационных шумов проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают

6.2.3.2. За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение средней линии нулевого сигнала в течение 20 минут.

6.2.3.3. Дрейф и шум не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 - Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала

Тип детектора	Уровень флуктуационных шумов (Δ_x), не более	Дрейф нулевого сигнала, не более
ДТП	$1,0 \cdot 10^{-4}$, В	$1,0 \cdot 10^{-4}$, В/мин
ПВД	$4,5 \cdot 10^{-5}$, В	$6,0 \cdot 10^{-5}$, В/мин
ЭЗД	$6,0 \cdot 10^{-4}$, В	$1,0 \cdot 10^{-4}$, В/мин
ТИД	$5,0 \cdot 10^{-4}$, В	$6,0 \cdot 10^{-4}$, В/мин
ППФД	$5,0 \cdot 10^{-4}$, В	$6,0 \cdot 10^{-4}$, В/мин
ГИПРД	$5,0 \cdot 10^{-4}$, В	$6,0 \cdot 10^{-4}$, В/мин

6.2.4. Определение предела детектирования.

6.2.4.1. Вводят в инжектор-испаритель микрошприцом (или с помощью автосэмплера) 1-10 мкл поверочной смеси либо краном-дозатором $0,1-1 \text{ см}^3$ газовой смеси. Воспроизводят хроматограмму на дисплее/принтере. При использовании капиллярных колонок можно

применять для инжектора режим деления потока (сплит). В этом случае, при расчете предела обнаружения, нужно учитывать введенный коэффициент в качестве множителя.

6.2.4.2. Уровень шума, необходимый для расчета предела обнаружения, взять из данных, полученных при выполнении п.6.2.2.

6.2.4.3. Измерить выходной сигнал — площадь пика контрольного вещества (далее — S), выраженный в соответствующих для каждого детектора единицах ($V \times c$, $A \times c$, $\Gamma \times c$).

6.2.4.4. Вычисляют предел детектирования по формуле:

а) для ПИД, ЭЗД в г/с:

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S} \quad (1)$$

б) для ППФД, ТИД (по фосфору или сере в метафосе (метилпаратионе) в г/с:

$$C_{\min} = 0,12 \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S} \quad (2)$$

в) для ДТП: в г/см³

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x \cdot G}{S \times Q} \quad (3)$$

где:

G — масса введенного контрольного вещества, рассчитанная по формуле (4) и выраженная в граммах;

0,12 — коэффициент, учитывающий содержание серы (или фосфора) в метилпаратионе;

0,053 — коэффициент, учитывающий содержание азота в метилпаратионе;

Q — объёмный расход газа-носителя, см³/с.

S — площадь пика (среднее значение по двум измерениям).

г) При использовании жидкой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле

$$G = C_k \times V \quad (4)$$

где: C_k — массовая концентрация контрольного вещества в смеси (в случае жидких проб), г/см³.

V — объём введённой контрольной смеси, см³.

д) При использовании газовой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле:

$$G_r = V_r \frac{0,01 P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273)} \times C_0, \quad (5)$$

где V_r — объём газовой пробы, см³;

P — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль, для сероводорода $M = 34$ г/моль;

C_r — объёмная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R — газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{град}}$;

t — температура окружающей среды, °С;

$C_0 = 0,941$ (для сероводорода);

$C_0 = 1$ (для пропана).

е) Предел обнаружения для ГИПРД по метану определяются по следующей формуле:

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x * C}{H} \quad (6)$$

где: Δ_x - уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, мВ;

C - объемная (молярная) доля контрольного вещества, млн^{-1} ;

H - среднее значение высоты пика контрольного вещества для числа измерений $N = 10$, мВ.

6.2.4.5 Найденные C_{\min} не должны превышать значений пределов детектирования, указанных в Приложении 2.

6.3. Определение относительного СКО выходного сигнала

6.3.1. Вводят в инжектор-испаритель один и тот же объем в пределах 1-10 мкл жидкой поверочной смеси с помощью микрошприца (автодозатора) или 0,1-1 см^3 газовой смеси с помощью крана-дозатора или газоплотного шприца и воспроизводят на дисплее хроматограмму.

6.3.2. Фиксируют время удерживания (далее — t_i), высоту (далее h_i) и площадь пика контрольного вещества (далее — S_i).

6.3.3. Повторяют операции по пп. 6.3.1.-6.3.2. несколько раз до получения десяти достоверных измерений. 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.

6.3.4. Относительное СКО выходного сигнала (по времени удерживания, высоте и площади пика), выраженное в процентах, вычисляют по формулам 7, 8 и 9 соответственно:

$$S_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

$$S_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

$$S_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (9)$$

6.3.5. Найденные значения не должны превышать пределов допустимого относительного СКО выходного сигнала, указанных в Приложении №2.

6.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 48 часов

6.4.1 Относительное изменение выходного сигнала δ_t за цикл измерений 48 часов, выраженное в процентах, определяют по формуле:

$$\delta_t = \frac{S_t - S}{S} \times 100 \quad (10)$$

где: S — среднее арифметическое значение (вычисленное по трём результатам измерений) выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени.

S_1 — среднее арифметическое значение (вычисленное по трём результатам измерений) выходного сигнала (площади пика) через 48 часов.

Изменение выходного сигнала δ_1 не должно превышать значений, указанных в Приложении 2.

7. Оформление результатов поверки

7.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в виде протокола, по форме установленной в организации, проводящей поверку.

7.2. Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным и на него оформляется свидетельство о поверке по установленной форме.

На оборотной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты определения метрологических характеристик;

-дополнительная информация в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

7.3. Хроматограф не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускается и на него выдается извещение о непригодности.

7.4. Знак поверки наносится на лицевую панель хроматографа и (или) на свидетельство о поверке.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Методика приготовления поверочных растворов

Настоящая методика устанавливает методику приготовления поверочных растворов, предназначенных для контроля метрологических характеристик хроматографа.

1 Процедура приготовления поверочных растворов

1.1 Растворы в диапазоне от 1 до 10 мг/см³ приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества (C_0) определяют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_i}{V}, \quad (1)$$

где m_i — масса контрольного вещества, мг;

V — объем приготовленного раствора, см³.

1.2 Исходные вещества, используемые для приготовления раствора, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

1.3 Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более, чем на 4 °С.

1.4 Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 см³. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

1.5 В мерную колбу вносят от 100 до 1000 мг контрольного вещества и вновь взвешивают колбу (m_2).

1.6 Вычисляют массу контрольного вещества (m) в мг

$$m = m_2 - m_1, \quad (2)$$

1.7 В колбу с контрольным веществом вводят от 20 до 25 см³ растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см³. Тщательно перемешивают раствор.

1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по п.1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного вещества от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формулам:

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100}, \quad (3)$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100}, \quad (4)$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100}, \quad (5)$$

где n — номер ступени разбавления исходного раствора с концентрацией C_0 .

V_1, V_2, V_n — аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} , соответственно, мг/см³.

1.10 Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора (V_1, V_2, V_n), исходя из заданного значения концентрации контрольного вещества (C_0, C_1, C_{n-1}) и концентрации разбавляемого раствора.

1.11 В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см^3 и тщательно перемешивают.

2 Хранение поверочных растворов

А.2.1 Поверочные растворы хранят в чистых склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от $4 \text{ }^\circ\text{C}$ до $8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней, смеси меньших концентраций хранению не подлежат.

3. 2. 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 $\pm 5 \%$.

2.1. Расшифровка сокращенных названий детекторов

- ДТП — детектор по теплопроводности;
- ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
- ЭЗД — электронно-захватный детектор;
- ТИД — термоионный детектор;
- ППФД — пульсирующий пламенно-фотометрический детектор
- ГИПРД — гелиевый ионизационный пульсирующего разряда детектор

2.2. Метрологические характеристики хроматографов

1 Предел детектирования и предельное допускаемое значение относительного изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы (в зависимости от типа детектора):

Детектор	Предел детектирования, не более	Контрольное вещество	Предельное допускаемое значение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 48 часов (по площади пика), %
ДТП	$3 \cdot 10^{-10}$ г/см ³	Гексадекан Пропан ¹	±6,0
ПИД	$1,4 \cdot 10^{-12}$ г/с	Гексадекан Пропан ¹	±6,0
ЭЗД	$2 \cdot 10^{-14}$ г/с	Линдан	±8,0
ТИД	$1 \cdot 10^{-13}$ г/с по фосфору	Метафос	±8,0
ППФД	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с по сере	Метафос Сероводород ¹	±10,0
ГИПРД	100 млрд ⁻¹	Метан	±10,0

Примечание: ¹при вводе пробы с помощью газового крана или газоплотного шприца

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2 Относительное СКО выходного сигнала (в зависимости от детектора), %, не более:

Детектор	Автоматическое дозирование пробы			Ручное дозирование пробы		
	По времени удерживания	По высоте пика	По площади пика	По времени удерживания	По высоте пика	По площади пика
ДТП	0,2	2,0	2,0	0,3	4,0	4,0
ПИД	0,2	3,0	3,0	0,3	4,0	4,0
ЭЗД	0,2	4,0	4,0	0,3	5,0	5,0
ТИД	0,2	4,0	4,0	0,3	5,0	5,0
ППФД	0,2	8,0	8,0	0,3	10,0	10,0
ГИПРД	0,2	5,0	5,0	-	-	-