

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"



Н.В. Иванникова

Иванникова

2019 г.

Хроматографы газовые Nexis GC-2030

Методика поверки

МП 205-04-2019

г. Москва
2019 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые Nexis GC-2030 (далее - хроматографы) фирмы "SHIMADZU CORPORATION", Япония, фирмы "SHIMADZU U.S.A. MANUFACTURING, INC.", США, фирмы "SHIMADZU INSTRUMENTS MANUFACTURING, Co., Ltd.", Китай и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

Допускается проводить:

- первичную поверку хроматографа газового Nexis GC-2030 с детекторами, входящими в комплект хроматографа, в соответствии с заказом;
- периодическую поверку хроматографа газового Nexis GC-2030 допускается проводить на основании письменного заявления владельца с детектором (-ами), с которым (-и) хроматограф эксплуатируется.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции при	
		выпуске из производства и из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование:	6.2		
- определение уровня флуктуационных шумов выходного сигнала детекторов ДТП, ПИД, ЭЗД, ППФД, ПФД, ТИД, ДБР, ХЛД	6.2.1	Да	Да
- определение предела детектирования детекторов	6.2.2	Да	Да ¹
Определение метрологических характеристик	6.3		
- определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала	6.3.1	Да	Да ¹
- определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	6.3.2	Да	Да ¹
- определение показателей точности результатов измерений	6.4	Нет	Да ²

¹⁾ При отсутствии НД на методики измерений (МИ), утвержденных в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии НД на МИ.

1.2 Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа газового (согласно спецификации) с использованием соответствующей капиллярной колонки, указанной в Руководстве по эксплуатации хроматографов.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО 11056-2018 состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане;
- ГСО 8890-2007 состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана);
- ГСО 8415-2003 содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах (СМ-0,001-ЭК);

- ГСО 7289-96 состава гексадекана;
- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011, с наибольшим пределом взвешивания 200 г.;
- микрошприцы «Газохром - 101», вместимостью $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, ТУ25.05-2152-75;
- микрошприцы МШ-10М, объемом $10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, ТУ 2.833.106;
- микрошприцы "SGE" вместимостью $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ или $10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, ТУ 4321-011-12908609-08;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-200-2, 2-500-2, ГОСТ 1770-74;
- пипетка типа 6-2-1, ГОСТ 29227-91;
- азот газообразный особой чистоты, ГОСТ 9293-74, или генератор чистого (нулевого) азота;
- гелий марки "А" по ТУ 0271-135-31323949-2005;
- воздух нулевой, ТУ 6-21-5-82 или генератор чистого (нулевого) воздуха;
- водород марки "А", ГОСТ 3022-88 или генератор чистого водорода;
- гексан марки х.ч., ТУ 2631-003-05807999-98;
- изооктан марки Э1 СТП ТУ СОМР 3-042-06;
- колонки хроматографические капиллярные:
 - НР-5, 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм (для проведения измерений с ПИД, ДТП, ППФД, ДБР);
 - НР-5MS, 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (для проведения измерений с ЭЗД);
 - SPB-5, 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм (для проведения измерений с ТИД, ПФД);
 - SPB-1 SULFUR, 30 м × 0,32 мм × 4,0 мкм (для проведения измерений с ХЛД).

Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь свидетельства о поверке, ГСО - паспорта.

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

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С	от +5 до +40
- относительная влажность (без конденсации), %	от 5 до 90
- атмосферное давление, кПа	84 до 106
- напряжение питания, В	220_{+33}^{-22}
- частота напряжения питания, Гц	50 ± 1

3.2 Подготовительные работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографов газовых Nexis GC-2030.

3.3 Перед проведением поверки готовят контрольные растворы, назначение и содержание анализируемых компонентов в которых приведены в таблице 2.

3.3.1 При проведении поверки хроматографа с инжекторами, обеспечивающими шприцевой ввод жидких проб, используют контрольные смеси веществ, указанные в таблице 2. Смеси приготавливают согласно Приложению 1 к настоящей методике поверки или используют готовые.

Таблица 2

Детектор	Контрольное вещество/растворитель	Массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм ³	Объем вводимой пробы, мкл
ДТП	Гексадекан/гексан	1000	1
ПИД	Гексадекан/гексан	100	1
ПФД	Метафос/гексан	10	1
ППФД	Метафос/гексан	10	1

Детектор	Контрольное вещество/растворитель	Массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм ³	Объем вводимой пробы, мкл
ЭЗД	Линдан/гексан	0,05	1
ТИД	Метафос/гексан	10	1
ДБР	Гексадекан/гексан	100	1
ХЛД	Меркаптановая сера	0,0010 масс. доля, %	1

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации хроматографа газового Nexis GC-2030.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

5.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие опыт работы с хроматографами газовыми Nexis GC-2030, и изучившие руководство по их эксплуатации и методику поверки, имеющие техническое образование и навыки работы с прибором.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности приборов требованиям технической документации
- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность хроматографа и детекторов;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость надписей на лицевой панели;
- к хроматографу должны быть подведены газы надлежащей чистоты и в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа газового Nexis GC-2030.

6.2 Опробование

6.2.1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов ДТП, ПИД, ЭЗД, ППФД, ПФД, ТИД, ДБР, ХЛД.

6.2.1.1 Хроматограф включают и устанавливают режимные параметры в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

6.2.1.2 После выхода хроматографа на режим регистрируют нулевой сигнал на самом чувствительном диапазоне в течение 1 часа.

За уровень флуктуационных шумов принимают максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с при непрерывной записи в течение 15 мин.

Значения уровня флуктуационных шумов детекторов, входящих в состав хроматографа, не должны превышать значений приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Детектор	Уровень флуктуационных шумов, мкВ
ДТП	50
ПИД	50
ЭЗД	60
ППФД (в режиме определения фосфорсодержащих соединений)	100

Детектор	Уровень флуктуационных шумов, мкВ
ППФД (в режиме определения серосодержащих соединений)	100
ПФД (в режиме определения фосфорсодержащих соединений)	800
ПФД (в режиме определения серосодержащих соединений)	600
ТИД	300
ДБР	40
ХЛД	80

6.2.2 Определение предела детектирования

6.2.2.1 Вводят в инжектор-испаритель вручную микрошприцом или с помощью автодозатора 1 мкл контрольного раствора в соответствии с таблицей 2.

6.2.2.2 Измеряют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала на участке хроматограммы, предшествующем выходу контрольного вещества. Уровень флуктуационных шумов (Δ_X) принимают равным максимальной амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с (при этом единичные выбросы не учитываются).

6.2.2.3 Измеряют выходной сигнал - площадь пика контрольного вещества S .

6.2.2.4 Предел детектирования вычисляют по формулам:

для ЭЗД в г/с

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S \cdot k} \quad (1),$$

где G – масса вещества, г; $G = C \cdot V \cdot 10^{-6}$ (C - массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм³, V - объем пробы, мм³);

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, мкВ·с;

k – коэффициент деления потока газа. $k=1$, если проба подается без деления потока.

для ПИД и ДБР в гС/с

$$C_{\min} = k_1 \cdot \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S}, \quad (2)$$

где k_1 – массовая доля углерода в контрольном веществе (таблица 4).

Таблица 4 - Массовая доля углерода в контрольном веществе

Контрольное вещество	Формула	Мол.масса (а.е.м.)	k_1
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226,44	0,849

для ТИД, ПФД и ППФД (по фосфору) в гР/с

$$C_{\min} = k_2 \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S} \quad (3)$$

для ПФД и ППФД (по сере) в гS/c

$$C_{\min} = k_3 \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S} \quad (4)$$

где k_2 , k_3 – массовая доля фосфора и серы, соответственно, в контрольном веществе (таблица 5).

Таблица 5 - Массовая доля фосфора и серы в контрольном веществе

Контрольное вещество	Формула	Мол.масса (а.е.м.)	k_2 , масс. доля фосфора	k_3 , масс. доля серы
Метафос (метил паратион)	$C_8H_{10}NO_5PS$	263,21	0,118	0,122

для ДТП в г/см³

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S \cdot V_{\text{гн}}} \quad (5)$$

где $V_{\text{гн}}$ – расход газа-носителя, см³/с.

для ХЛД в гS/c

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_X \cdot G}{S}, \quad (6)$$

где $G = C \cdot V \cdot 10^{-6}$;

C – массовая концентрация меркаптановой серы в изооктане, при использовании ГСО 8415-2003 значение C рассчитывают по формуле

$$C = \frac{X_S \cdot M_S \cdot \rho_{C_8H_{18}}}{X_{C_8H_{18}} \cdot M_{C_8H_{18}} + X_{C_6H_5SH} \cdot M_{C_6H_5SH}},$$

где X_S , $X_{C_8H_{18}}$, $X_{C_6H_5SH}$ – массовая доля меркаптановой серы, изооктана и ароматического меркаптана, %, соответственно;

M_S , $M_{C_8H_{18}}$, $M_{C_6H_5SH}$ – молярная масса меркаптановой серы, изооктана и ароматического меркаптана, кг/моль, соответственно;

ρ – плотность изооктана, г/см³.

Учитывая, что $X_{C_8H_{18}} \gg X_{C_6H_5SH}$, массовую концентрацию меркаптановой серы рассчитывают по формуле

$$C \approx \frac{X_S \cdot M_S \cdot \rho_{C_8H_{18}}}{X_{C_8H_{18}} \cdot M_{C_8H_{18}}}.$$

Рассчитанные по формулам 1 - 6 значения предела детектирования (C_{\min}) не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6

Детектор	Предел детектирования, не более
ПИД, г(С)/с	$1,2 \cdot 10^{-12}$ по гексадекану
ДТП, г/см ³	$1,9 \cdot 10^{-9}$ по гексадекану
ЭЗД, г/с	$4 \cdot 10^{-15}$ по линдану
ТИД, г(Р)/с	$1 \cdot 10^{-14}$ по метафосу
ПФД, г(Р)/с	$1,9 \cdot 10^{-13}$ по метафосу
г(С)/с	$3,7 \cdot 10^{-12}$ по метафосу
ППФД, г(Р)/с	$1 \cdot 10^{-13}$ по метафосу
г(С)/с	$1 \cdot 10^{-12}$ по метафосу
ДБР, г(С)/с	$1 \cdot 10^{-12}$ по гексадекану
ХЛД, г(С)/с	$5 \cdot 10^{-13}$ по меркаптановой сере

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Определение относительного СКО выходного сигнала.

6.3.1.1 Вводят в инжектор-испаритель вручную микрошприцем или с помощью автодозатора 1мкл контрольной смеси и регистрируют хроматограмму.

6.3.1.2 Регистрируют время удерживания в мин (t_i) и площадь пика контрольного вещества (S_i).

6.3.1.3 Повторяют операции по 6.3.1 - 6.3.2 десять раз.

6.3.1.4 Относительное СКО выходного сигнала (по времени удерживания и площади пика) вычисляют по формулам (7 - 8)

$$\delta_s = \frac{100}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

где S_i – i -тое значение площади пика;

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика;

n – число измерений.

$$\delta_t = \frac{100}{\bar{t}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

где t_i – i -тое значение времени удерживания;

\bar{t} – среднее арифметическое значение времени удерживания;

n – число измерений.

6.3.1.5 Полученные значения ОСКО выходного сигнала, не должны превышать значений, указанных в таблице 7.

Таблица 7

Детектор	Предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала хроматографа с указанными детекторами, %	
	при автоматическом дозировании	при ручном дозировании
- по времени удерживания		
ПИД, ДТП,	0,2	1
ЭЗД, ППФД, ПФД, ТИД, ДБР, ХЛД	0,3	1
- по площади пика		
ПИД, ДТП, ДБР	3	4
ЭЗД, ТИД	4	6
ПФД	5	6
ППФД	6	10
ХЛД	5	8

6.3.2 Определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа.

6.3.2.1 Проводят операции по 6.3.1.1 - 6.3.1.3 и определяют средние арифметические значения параметров выходного сигнала (времени удерживания, площади пика).

6.3.2.2 Через 8 часов непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по 6.3.1.1 - 6.3.1.3 и определяют средние арифметические значения параметров выходного сигнала.

6.3.2.3 Относительное изменение выходного сигнала δ_τ за 8 часов непрерывной работы хроматографа определяют по формуле (9)

$$\delta_\tau = \frac{|\bar{X}_\tau - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (9),$$

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

\bar{X}_τ – среднее значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) в серии экспериментов через 8 часов непрерывной работы.

Полученные значения относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа выходного сигнала, не должны превышать значений, указанных в таблице 8.

Таблица 8

Детектор	Пределы относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа (по площади пика), %	
	при автоматическом дозировании	при ручном дозировании
ПИД, ДТП	±4	±5
ТИД, ППФД ПФД, ДБР	±5	±6
ЭЗД, ХЛД	±6	±7

6.4 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на МИ, отвечающим требованиям ГОСТ 8.563-09, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в НД на МИ.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Результаты поверки хроматографов заносят в протокол произвольной формы.

7.2 Положительные результаты поверки хроматографов оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

7.3 Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к эксплуатации не допускаются. Хроматографов изымают из обращения. Свидетельство о поверке изымают и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

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



О.Л. Рутенберг

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

- 1.1 ГСО 11056-2018 состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане.
- 1.2 ГСО 8890-2007 состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана).
- 1.3 ГСО 8415-2003 содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах (СМ-0,001-ЭК), массовая доля меркаптановой серы 0,0010 %.
- 1.4 ГСО 7289-96 состава гексадекана.
- 1.5 Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с пределом взвешивания 20 или 200 г.
- 1.6 Микрошприцы "Газохром - 101", вместимостью $1 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ25.05-2152-75.
- 1.7 Микрошприцы "SGE" вместимостью $1 \cdot 10^{-3}$ см³ или $10 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 4321-011-12908609-08.
- 1.8 Колбы мерные 2-50-2, 2-200-2, 2-500-2, ГОСТ 1770-74.
- 1.9 Пипетки 6-2-1, 6-2-2, ГОСТ 29227-91.

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

2.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ДТП, ПИД, ПФД, ЭЗД, ТИД

2.1.1 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией гексадекана 1000 мг/дм³

В бюкс, помещённый на чашку аналитических весов, вносят 50 мг гексадекана. Пипеткой вместимостью 2 мл добавляют в бюкс 2 мл гексана. Переливают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 50 мл. Повторяют операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном.

Раствор гексадекана в гексане используют для поверки хроматографов с детектором по теплопроводности (ДТП).

Контрольный раствор может храниться в герметично закрытом сосуде не более 30 дней.

2.1.2 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией гексадекана 100 мг/дм³

Отбирают с помощью пипетки 5 мл раствора с массовой концентрацией гексадекана 1000 мг/дм³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном. Раствор гексадекана в гексане используют для поверки хроматографов с детекторами ПИД и ДБР.

Контрольный раствор может храниться в герметично закрытом сосуде не более 30 дней.

2.1.3 Для поверки хроматографов с детекторами ТИД, ПФД и ППФД используют ГСО 11056-2018 состава метафоса (метилпаратиона) с массовой концентрацией метафоса 10 мг/дм³ либо готовят аналогичный раствор разбавлением указанного стандартного образца с большей концентрацией.

Контрольный раствор может храниться в герметично закрытом сосуде не более 10 дней.

2.1.4 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией линдана 10 мг/дм³.

В бюкс, помещённый на чашку аналитических весов, помещают 5 мг ГСО 8890-2007 состава линдана. Пипеткой вместимостью 2 мл добавляют в бюкс 2 мл гексана. Переливают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл. Повторяют операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном.

2.1.5 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией линдана $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

Отбирают с помощью пипетки 1 мл раствора с массовой концентрацией линдана 10 мг/дм^3 и переносят её в мерную колбу вместимостью 200 мл. Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном.

Раствор линдана в гексане предназначен для поверки хроматографов с детектором ЭЗД.

Контрольный раствор может храниться в герметично закрытом сосуде не более 10 дней.

2.1.6 Поверку хемилюминесцентного детектора выполняют с использованием ГСО 8415-2003 с массовой долей меркаптановой серы $0,0010 \%$.