

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**

УТВЕРЖДАЮ

И.о. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

М.п. 21 декабря 2020 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ

GC-2010 Pro

Методика поверки

МП-242-2411-2020

И.о. руководителя отдела государственных
эталонов в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

А.В. Колобова

Ст. научный сотрудник

М.А. Мешалкин

Санкт-Петербург
2020 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые GC-2010 Pro и устанавливает методику их первичной поверки (при вводе в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательное проведение операции	
		При вводе в эксплуатацию и после ремонта	В эксплуатации
Внешний осмотр	5.1	да	да
Опробование	5.2	да	да
Подтверждение соответствия программного обеспечения	5.3	да	да
Определение предела детектирования	5.4	да	да
Определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов	5.5	да	да
Определение относительного изменения выходных сигналов за 4 ч непрерывной работы	5.6	да	да

1.2 Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа с использованием капиллярной или насадочной колонки.

1.3 Методикой поверки допускается проведение поверки меньшего количества детекторов из состава хроматографа с обязательным указанием в свидетельстве о поверке сведений о поверенных детекторах.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. Средства поверки

2.1.1 Основные средства поверки:

- ГСО 11056-2018 состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане;
- ГСО 8890-2007 состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана);
- ГСО 7289-96 состава гексадекана.
- ГСО 10532-2014 состава искусственной газовой смеси метана в гелии.
- ГСО 10538-2014 состава искусственной газовой смеси сероводорода в азоте

2.1.2. Вспомогательные средства поверки

Колбы мерные второго класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74.

Пипетки второго класса точности ГОСТ 29227-91.

1-канальные механические дозаторы с переменным объемом дозирования.

Весы аналитические высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

2.1.3 Растворители

Н-гексан "ХЧ"» ТУ 2631-158-44493179-2013;

Изооктан "ХЧ" ТУ 2631-082-44493179-02.

2.1.4 Средства измерений для контроля условий поверки

Барометр цифровой или барометр-анероид, зарегистрированные в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (например ФИФ № 76583-19; ФИФ № 71662-18, ФИФ № 5738-76);

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

2.2 Допускается применение аналогичных основных и вспомогательных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик хроматографов с требуемой точностью и аналогичных средств измерений для контроля условий поверки.

2.3 Средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартные образцы – действующие паспорта установленного образца.

3 Требования к квалификации поверителя

3.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие методику поверки и прошедшие обучение на право проведения поверки по требуемому виду измерений.

3.2 Для снятия данных при поверке допускается участие сервис-инженера фирмы-изготовителя или его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего хроматограф (под контролем поверителя).

4 Условия поверки и подготовка к ней

4.1. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие климатические условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 30;
- относительная влажность воздуха, % от 20 до 90.

4.2. Выполняют подготовительные работы и устанавливают параметры хроматографа в соответствии с руководством по эксплуатации.

4.3. Для поверки используют контрольные растворы (таблица 2), которые приготавливают в соответствии с методикой, приведенной в приложении А, или поверочные газовые смеси (ПГС) – таблица 3. Контрольные растворы объемом 1-10 мм³ вводят с помощью микрошприца или автоматического дозатора, ПГС объемом - 0,01-5 см³ – с помощью кранадозатора или газоплотного шприца.

Таблица 2 – Контрольные растворы

Детектор	Контрольное вещество/растворитель	Массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм ³
ДТП	Гексадекан/гексан (изооктан)	1000
ПВД, ДБР	Гексадекан/гексан (изооктан)	100
ПФД, ТВД	Метилпаратион/гексан (изооктан)	10
ЭЗД	Линдан/гексан (изооктан)	0,05

Примечание:

ПВД - пламенно-ионизационный детектор, ЭЗД - электрозахватный детектор, ДТП - детектор по теплопроводности, ТВД - термоионный детектор, ПФД - пламенно-фотометрический детектор, ДБР - детектор ионизационный барьерного разряда.

Таблица 3 – ПГС

Детектор	Компонентный состав	Объёмная доля компонента, %	Массовая доля компонента, млн ⁻¹	Номер ГСО
ПИД, ДТП	Метан/гелий	Метан – от 0,05 до 0,4	-	10532-2014
ПФД	Сероводород/азот	-	Сероводород – от 10 до 100	10538-2014

4.4. Хроматографические колонки должны обеспечивать проведение хроматографического анализа контрольных растворов или ПГС с приемлемым временем удерживания контрольного вещества. Перед поверкой проводят кондиционирование колонки.

5. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

5.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

Не допускаются дефекты, которые могут повлиять на работоспособность прибора.

5.2 Опробование

5.2.1 Опробование (самотестирование прибора) проводится в автоматическом режиме после включения питания. В случае успешного прохождения тестирования на дисплее появляется стартовое окно программы управления прибором.

5.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения

5.3.1. Определение номера версии встроенного программного обеспечения.

Для проверки версии встроенного ПО хроматографа необходимо включить хроматограф, откроется начальный (стартовый) экран (рисунок 1), нажать кнопку FUNC на приборной панели. Откроется экран Function (рисунок 2), нажать на приборной панели кнопку PF3.

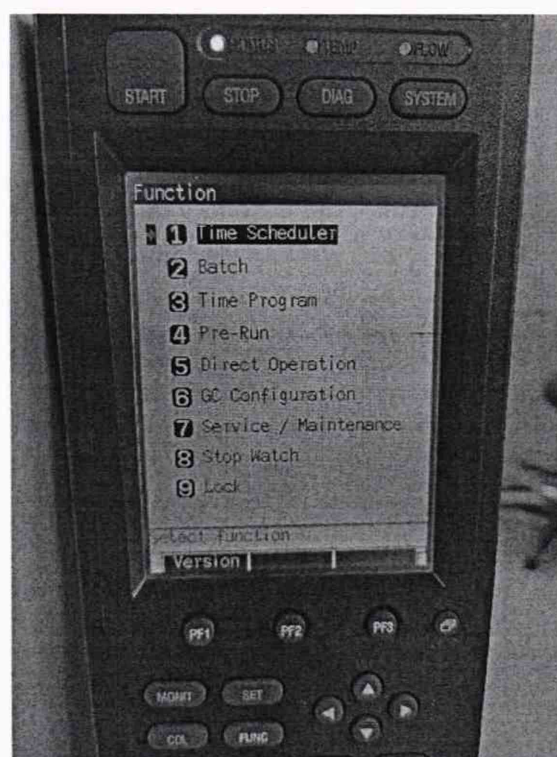
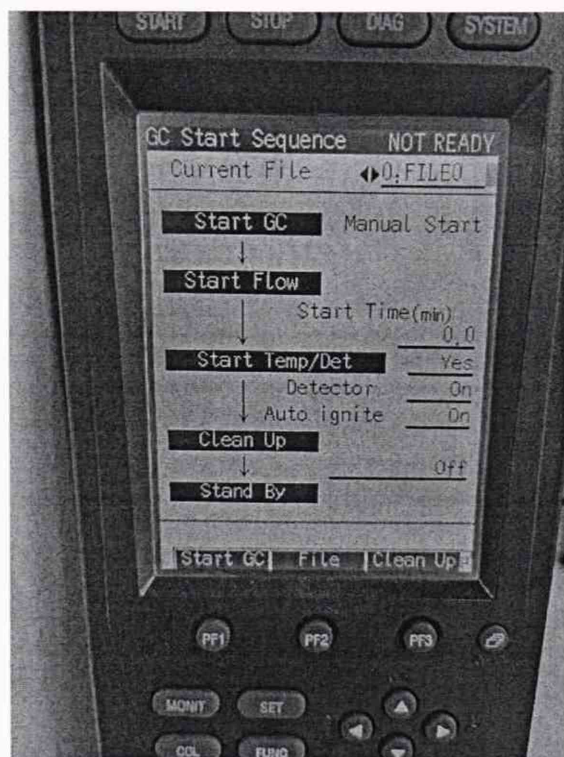


Рисунок 1- Стартовый экран

Рисунок 2- экран Function

На экране GC-2010Pro ROM-Version (рисунок 3) указана версия (version) встроенного программного обеспечения.

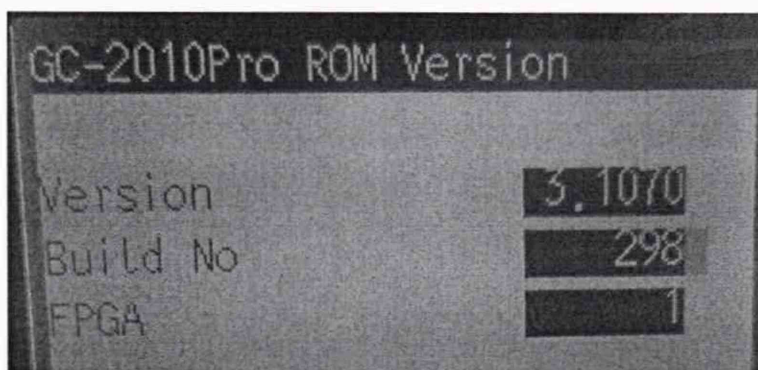


Рисунок 3 - Версия встроенного программного обеспечения.

5.3.2 Определение номера версии автономного программного обеспечения LabSolutions

Определение 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. Пример окна с номером версии программного обеспечения приведен на рисунке 1.

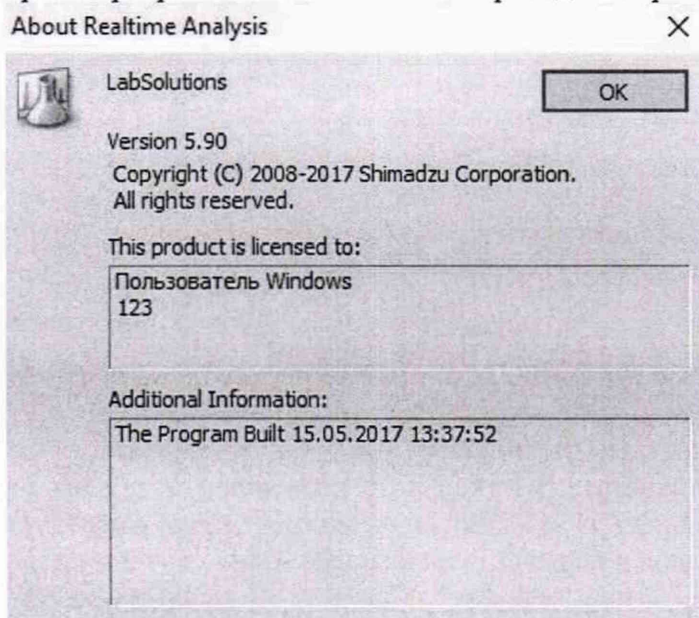


Рисунок 4 - Окно с идентификационными данными ПО LabSolutions

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 5.3, если номера версий ПО не ниже, чем указано в таблице 4. К номеру версии автономного ПО относятся три значащие цифры (одна до точки и две после точки); буквенно-цифровые обозначения, которые могут быть приведенные после третьей цифры, к идентификационным данным метрологически значимой части ПО не относятся.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
	Встроенное ПО	Автономное ПО
Идентификационное наименование ПО	ROM-version	LabSolutions
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже 3.10	Не ниже 5.90
Цифровой идентификатор ПО	-	-

5.4 Определение предела детектирования

5.4.1 При проведении поверки детекторов используют контрольные растворы веществ или ПГС, соответствующие проверяемому детектору, указанные в таблицах 2 и 3. Растворы приготавливают согласно Приложению А к настоящей методике поверки или используют готовые.

5.4.2 Вводят в хроматограф микрошприцом (или с помощью автодозатора) 1-10 мкл контрольного раствора, либо краном-дозатором (или с помощью газоплотного шприца) 0,01-5 см³ газовой смеси. Записывают хроматограмму и фиксируют площадь пика контрольного вещества.

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).

При определении уровня флуктуационных шумов с помощью программного обеспечения LabSolutions используют следующие параметры:

- выбор области шума – ручной или автоматический;
- область шума – не более 0,5 минуты;
- алгоритм расчета шума – RMS.

Измеряют площадь пика выходной сигнала контрольного вещества, рассчитывают среднее значение \bar{S} .

5.4.3 Предел детектирования C_{min} , для ДТП рассчитывают по формуле 2, для остальных детекторов – по формуле 1:

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

$$C_{min} = \frac{2\Delta_x * G}{\bar{S} * V_{гн}}, \quad (2)$$

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

Δ_x – уровень флуктуационных шумов, мкВ;

G – масса контрольного компонента, г;

$V_{гн}$ – расход газа-носителя, см³/с;

Массу контрольного компонента G для контрольных растворов определяют по формуле 3:

$$G = \frac{V * C * k_1}{K_s + 1}, \quad (3)$$

где C – массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм³,

V – объем введенной пробы, см³,

k_1 – коэффициент, учитывающий содержание углерода в гексадекане, фосфора и серы в метилпаратионе, выбирают из таблицы 5 для соответствующего детектора и контрольного вещества

K_s – коэффициент деления потока газа при подаче пробы в инжектор хроматографа (ratio), $k_s=0$, если проба подается без деления потока.

Таблица 5 – Значения коэффициента k_1

Детектор	Контрольное вещество	k_1
ДТП	Гексадекан	1
	Метан	1
ПВД	Гексадекан	0,85
	Метан	0,75
ДБР	Гексадекан	0,85
ПФД, определение серы	Метилпаратион	0,118
	Сероводород	0,941

Продолжение таблицы 5

ПФД, определение фосфора	Метилпаратион	0,122
ТИД	Метилпаратион	0,122
ЭЗД	Линдан	1

При использовании ПГС массу контрольного компонента G определяют по формуле 4:

$$G = 10^{-2} \cdot V_2 \frac{P \cdot M \cdot C_2 \cdot k_1}{R \cdot (t + 273)(K_s + 1)} \quad (4)$$

где V_2 - объем ПГС, см³;

P - атмосферное давление, Па;

M - молекулярная масса контрольного компонента, равная для метана 16 г/моль;

C_2 - объемная доля контрольного компонента в ПГС, %;

k_1 - коэффициент, учитывающий содержание углерода в метане и серы в сероводороде, выбирают из таблицы 6 для соответствующего детектора и контрольного вещества.

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

t - температура окружающей среды, °C

K_s - коэффициент деления потока газа при подаче пробы в хроматографа (ratio), $k_s=0$, если проба подается без деления потока.

Расхода газа-носителя $V_{гн}$, (см³/с) при подключении капиллярной колонки к детектору ДТП определяют по формуле (5):

$$V_{гн} = \frac{V_1 + V_2}{60}, \quad (5)$$

где V_1 - скорость потока газа-носителя через капиллярную колонку, см³/мин.;

V_2 - скорость потока поддувочного газа в детектор ДТП (make up gas), см³/мин.

5.4.4 Найденные значения предела детектирования (C_{min}) не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6 – Пределы детектирования

Детектор	Предел детектирования, не более
ПВД, г(С)/с по гексадекану или метану	$1,5 \cdot 10^{-12}$
ДТП, г/см ³ по гексадекану или метану	$2,0 \cdot 10^{-9}$
ЭЗД, г/с по линдану	$1,0 \cdot 10^{-14}$
ТИД, г(Р)/с по метафосу	$1,0 \cdot 10^{-14}$
ПФД, г(Р)/с по метафосу	$2,0 \cdot 10^{-13}$
г(С)/с по метафосу или сероводороду	$4,0 \cdot 10^{-12}$
ДБР, г(С)/с по гексадекану	$1,0 \cdot 10^{-12}$

5.5 Определение относительного среднего квадратического отклонения параметров выходных сигналов

Определение относительного СКО параметров выходных сигналов проводят с помощью контрольных растворов, приведенных в таблице 5, приготовленных в соответствии с Приложением А, или ПГС (Таблица 6). Вводят в инжектор-испаритель микрошприцом (или с помощью автодозатора) 1мкл контрольного раствора, либо краном-дозатором (или с помощью газоплотного шприца) 0,1-1 см³ газовой смеси один и тот же объем, не менее пяти раз. Измеряют параметры выходных сигналов (время удерживания и площадь пиков). Для каждого параметра вычисляют среднее арифметическое значение.

5.5.1 С помощью программного обеспечения прибора или таблиц EXCEL вычисляют относительное СКО выходных сигналов по площади пика и времени удерживания.

5.5.2 Возможно провести расчет относительного СКО вручную по формулам:

- относительного СКО площади пика (σ_s):

$$\sigma_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (6)$$

- относительного СКО времени удерживания (σ_t):

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

где \bar{S} и S_i – среднее арифметическое и i -тое значение площади пика соответственно;

\bar{t} и t_i – среднее арифметическое и i -тое значение времени удерживания;

n – число измерений, $n \geq 5$.

5.5.3 Полученные значения σ_s и σ_t не должны превышать значений, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 – Относительное СКО выходных сигналов

Детектор	Относительное СКО выходного сигнала, %, не более			
	σ_s		σ_t	
	автоматическое дозирование	ручное дозирование	автоматическое дозирование	ручное дозирование
ПВД, ДТД, ДБР	3,0	5,0	0,3	1,0
ЭЗД, ТИД,	4,0	6,0		
ПФД	5,0	6,0		

5.6 Определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы.

Через 4 часа после определения относительного СКО (%) выходных сигналов проводят повторную серию из двух измерений. Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа (δ , %) рассчитывают по формуле 8:

$$\delta(\%) = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}|}{\bar{X}} \times 100, \quad (8)$$

где: \bar{X} - среднее значение параметров выходного сигнала (площади пиков) в последних двух измерениях первой серии.

\bar{X}_t - среднее значение параметров выходного сигнала (площади пиков) во второй серии.

Значения относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа не должны превышать значений, указанных в таблице 8.

Таблица 8 - Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы

Детектор	Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (δ), %, не более	
	При автоматическом дозировании	При ручном дозировании
ПИД, ДТП	$\pm 4,0$	$\pm 5,0$
ПФД, ТИД, ДБР	$\pm 5,0$	$\pm 6,0$
ЭЗД	$\pm 6,0$	$\pm 7,0$

6 Оформление результатов поверки

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

6.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным. Положительные результаты поверки оформляют в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами.

При оформлении свидетельства о поверке по заявлению владельца СИ на обратной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты опробования и внешнего осмотра;
- результат подтверждения соответствия ПО;
- результаты определения метрологических характеристик.

6.3 Хроматограф, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускается. Отрицательные результаты поверки оформляют в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами (выдается извещение о непригодности).

6.4 Знак поверки по заявлению владельца СИ наносится на лицевую панель хроматографа и (или) на свидетельство о поверке.

Методика приготовления поверочных растворов

Диапазон содержания контрольных компонентов в поверочных растворах от 0,010 до 1,0 мг/см³. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 5 %.

1. Средства измерений, материалы и реактивы.

Пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) ГОСТ 29227-91;
Колбы мерные 2-100 (25, 50) -2 ГОСТ 1770-91;
Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.
Гексадекан ГСО 7289-96;
Линдан ГСО 1855-91;
Метафос (метилпаратион в гексане) ГСО 11056-82018.
Н-гексан "ХЧ" ТУ 2631-158-44493179-2013;
Изооктан "ХЧ" ТУ 2631-082-44493179-02.

2. Процедура приготовления поверочных растворов

2.1. Растворы с массовой концентрацией 1 мг/см³ приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_i) определяют по формуле:

$$C_0 = m_i / V \quad A1$$

где: m_i - масса контрольного компонента, мг;

V - объем приготовленной смеси, см³.

2.2. Исходные вещества, используемые для приготовления растворов, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

2.3. Температура окружающей среды при приготовлении растворов не должна изменяться более, чем на 4°C.

2.4. Определяют массу m_1 мерной колбы вместимостью 100 мл. Результат взвешивания записывают до третьего десятичного знака.

2.5. В мерную колбу вносят около 100 мг контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

2.6. Вычисляют массу контрольного компонента (m) в мг.

$$m_i = m_2 - m_1 \quad A2$$

2.7. В колбу с контрольным компонентом вводят от 20 до 25 мл растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 мл. Тщательно перемешивают раствор.

2.8. Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по п. 1.1.

2.9. Растворы с массовой концентрацией контрольного компонента менее 1 мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам:

$$C_1 = C_0 \cdot V_1 / 100 \quad A3$$

$$C_2 = C_1 \cdot V_2 / 100 \quad A4$$

$$C_n = C_{n-1} \cdot V_n / 100 \quad A5$$

где: n - номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с массовой концентрацией C_0 .

V_1, V_2, V_n - аликвоты раствора с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, см³.

2.10. Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвоты растворов (V_1, V_2, V_n), исходя из заданного значения концентрации контрольного компонента (C_0, C_1, C_{n-1}) и концентрации разбавляемого раствора.

2.11. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят аликвоту разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 мл и тщательно перемешивают.

3. Хранение поверочных растворов.

3.1. Раствор хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до 8 °С. Перед введением в хроматограф растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 1 часа. Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней.