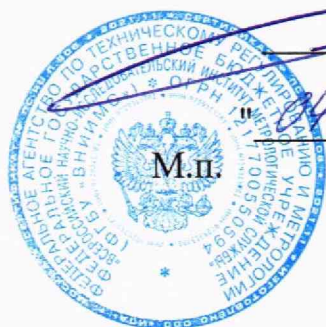


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)**

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ «ВНИИМС»



А.Е. Коломин

«*сентября*» 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые SCION

Методика поверки

МП 205-18-2023

г. Москва
2023 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые SCION (далее - хроматографы), изготавливаемые SCION Instruments (NL) BV, Нидерланды, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок при выпуске и в процессе эксплуатации.

Методика обеспечивает прослеживаемость СИ к Государственному первичному эталону (ГПЭ) единицы массы – килограмма ГЭТ 3-2020 в соответствии с Государственной поверочной схемой (ГПС) для средств измерений массы, утвержденной приказом Росстандарта от 04.07.2022 г. №1622; ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2019 в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических и элементарноорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной Приказом Росстандарта от 27 декабря 2019 г. № 3390 (или иным эталонам, к которым прослеживаются ГСО состава чистых веществ или растворов, применяемых при поверке) методом статистической обработки выходных сигналов, получаемых из графиков зависимости выходных сигналов для контрольных растворов на основе стандартных образцов состава чистых веществ, а также методом расчета предела обнаружения.

Также настоящая методика поверки предусматривает возможность обеспечения прослеживаемости СИ, эксплуатируемых в области государственного надзора с применением аттестованных в соответствии с ГОСТ 8.563-2009 методик измерений, к другим ГПЭ (или первичным референтным методикам) массовой (молярной) концентрации или массовой (молярной) доли компонентов по соответствующим поверочным схемам методом косвенных измерений.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в Приложении 1.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции	
		Первичная поверка при выпуске из производства и после ремонта	Периодическая поверка при эксплуатации
Внешний осмотр	7	Да	Да
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	3	Да	Да
Опробование:	8.2.1	Да	Да
- определение отношения сигнал/шум (МСД)	8.2.2	Да	Да ¹⁾
- определение предела детектирования (ПВД, ДТД и ППФД)	8.2.3		
Проверка программного обеспечения (ПО) средства измерений	9	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям:	10		
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходных сигналов	10.1	Да	Да ¹⁾

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции	
		Первичная поверка при выпуске из производства и после ремонта	Периодическая поверка при эксплуатации
- определение относительного изменения выходных сигналов за 8 часов непрерывной работы хроматографа	10.2	Да	Да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	10.3	Нет	Да ²⁾
Подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	10.4	Да	Да
Оформление результатов поверки	11	Да	Да
¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке. ²⁾ При наличии НД на методику измерений.			

2.2 Если при проведении какой-либо операции поверки получают отрицательный результат, дальнейшую поверку прекращают.

2.3 Поверка проводится для всех детекторов, установленных на хроматографе.

2.4 Выполнение поверки в соответствии с пунктом 18 Приложения № 1 к Приказу Министерства промышленности и торговли РФ от 31.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»: при периодической поверке для хроматографов с количеством детекторов более одного предусмотрена возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов (детекторов) на основании письменного заявления владельца СИ.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С $+(20 \pm 5)$
- относительная влажность, % от 30 до 80
- атмосферное давление, кПа $98,7 \pm 3,3$

3.2 Контроль условий поверки выполняют перед началом опробования. В процессе поверки проверяют соблюдение условий.

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению операций поверки допускаются сотрудники юридического лица или индивидуальные предприниматели, аккредитованного в соответствии с Федеральным Законом РФ от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ на проведение поверки средств измерений.

4.2 Специалист, осуществляющий поверку, должен изучить настоящую методику поверки, ознакомиться с эксплуатационной документацией (далее – ЭД) на поверяемое средство измерений.

4.3 Допускается выполнение при поверке технических операций персоналом, обслуживающим средство измерений или сервис-инженером под контролем специалиста, осуществляющего поверку.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют следующие средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
3, 8, 10	<p>Средства измерений:</p> <ul style="list-style-type: none"> - температуры в диапазоне от +15 °С до +25 °С, абс. погрешность не более ±1 °С - относительной влажности - от 30 % до 80 %, абс. погрешность не более ±3 %; - атмосферного давления - от 80 до 106 кПа, абс. погрешность не более ±3 кПа 	<p>Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13)</p> <p>Барометр-анероид БАММ-1 (рег. № 5738-76)</p>
8.2, 10	<p>Контрольные растворы, отн. погрешность приготовления не более ±10 % (Приложение 2):</p> <ul style="list-style-type: none"> - раствор гексахлорбензола в изооктане с массовой концентрацией 1,0 мкг/дм³ (МСД 8900 TQ); - раствор гексахлорбензола в изооктане с массовой концентрацией 10,0 мкг/дм³ (МСД 8900 TQ и МСД 8700 SQ); - раствор метафоса (метилпаратиона) в гексане с массовой концентрацией 2,5 мг/дм³ (детектор ППФД) - раствор гексадекана в гексане (гептане, октане) с массовой концентрацией 25 мг/дм³ (детектор ПИД) - раствор гексадекана в гексане (гептане, октане) с массовой концентрацией 200 мг/дм³ (детектор ДТП) 	<p>ГСО состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008</p> <p>ГСО 11378-2019 состава раствора паратион-метила (ПМ СО УНИИМ) (метафоса в гексане)</p> <p>ГСО состава н-гексадекана ГСО 7289-96</p> <p>Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011 НПВ не более 250 г, например, весы ВЛ-224В, (рег. № 71442-18)</p> <p>Колбы мерные 2-50-2, ГОСТ 1770-74.</p> <p>Пипетки 6-2-2, 6-2-5, ГОСТ 29227-91.</p> <p>Растворитель¹⁾:</p> <p>изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83;</p> <p>н-гексан квалификации «х.ч.» для хроматографии ТУ 2631-158-44493179-2013 или CAS № 110-54-3, содержание основного вещества не менее 99,5 %, или н-гептан эталонный по ГОСТ 25828-83 или CAS №142-82-5, содержание основного вещества не менее 99,0 % или н-октан х.ч. эталонный по ТУ 2631-198-44493179-2016 или CAS № 111-65-9, содержание основного вещества не менее 98,5 %</p>

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Микрошприц для хроматографии, или автосамплер, обеспечивающие дозирование пробы 1 мм ³ или в диапазоне от 1,0 до 3,0 мм ³ (мкл)	Шприцы Hamilton (рег. № 63779-16)
¹⁾ На хроматограмме растворителя должны отсутствовать пики со временем выхода близким к пику гексадекана.		

5.2 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и поверенные средства измерений, стандартные образцы, реактивы и вспомогательные средства, удовлетворяющие метрологическим и техническим требованиям, указанным в таблице, и обеспечивающие определение метрологических характеристик, поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны быть поверены в установленном порядке, стандартные образцы - иметь действующие паспорта.

5.4 При определении показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, применяют указанные в НД средства (эталонные, стандартные образцы, средства измерений, вспомогательные средства, реактивы и материалы).

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

- правила безопасности при работе с хроматографами и средствами поверки в соответствии с соответствующими разделами РЭ или инструкциями по применению (включая требования к заземлению);
- правила безопасности, действующие на месте поверки (на территории промышленного объекта (при поверке на месте эксплуатации) или в лаборатории);
- правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок, ГОСТ Р 12.1.019-2009; правила пожарной безопасности, ГОСТ 12.1.004-91; «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2020 г.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность хроматографа ;
- исправность механизмов управления;
- четкость всех надписей;
- наличие эксплуатационной документации;
- соответствие фактической маркировки хроматографа маркировке, указанной в технической документации.

7.2 Хроматограф считают выдержавшим проверку, если он соответствует всем требованиям, перечисленным в п. 7.1.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие работы.

8.1.1 Проверяют срок годности ГСО по их паспортам.

8.1.2 Приготавливают контрольные растворы по методике в Приложении 2 (в соответствии с поверяемыми детекторами).

Таблица 3 – Контрольные растворы

Детектор	Контрольное вещество	Контрольный раствор	Массовая концентрация контрольного раствора	Примечание
МСД 8700 SQ	гексахлорбензол	№ 1	10 мкг/дм ³	В режиме электронного удара, в режиме SIM или в режиме сканирования от 50 до 300 m/z, при вводе 10 пг гексахлорбензола для иона m/z 286
МСД 8900 TQ	гексахлорбензол	№ 2	1,0 мкг/дм ³	В режиме электронного удара при отслеживании множественных реакций (MRM), при вводе 1 пг гексахлорбензола для перехода m/z 284>214
ППФД	метафос	№ 3	2,5 мг/дм ³	
ДТП	гексадекан	№ 4	200 мг/дм ³	
ПИД	гексадекан	№ 5	25 мг/дм ³	

8.1.3 Подготавливают поверяемый хроматограф к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации. При необходимости, техническое обслуживание, включая установку и кондиционирование колонок, выполняют до начала проведения поверки.

8.2 Опробование

8.2.1 При опробовании включают хроматограф в соответствии с Руководством по эксплуатации, проверяют отсутствие сообщений об ошибках и отказах при прохождении процедуры диагностики состояния прибора. Задают режим хроматографирования (рекомендуемые режимы приведены в приложении 3). Дальнейшие операции выполняют после выхода хроматографа на режим.

8.2.2 Определение отношения сигнал/шум (масс-спектрометрические детекторы)

8.2.2.1 Определение отношения сигнал/шум выполняют на хроматографе, укомплектованном детектором МСД и аналитической колонкой. Определение отношения сигнал/шум проводят с использованием контрольного раствора гексахлорбензола, указанного в таблице 3, приготовленного по методике, указанной в Приложении 2. Настройки режимов ионизации, сканирования, детектирования, при которых проводят определение отношения сигнал/шум, задают в соответствии с руководством по эксплуатации и приведены в таблице 3.

8.2.2.2 После выхода хроматографа на режим в инжектор вводят (вручную шприцом или с помощью автосамплера) 1 мм³ (1 мкл) контрольного раствора, соответствующего детектору (таблица 2).

8.2.2.3 Получают и обрабатывают хроматограмму следующим образом, в зависимости от применяемого ПО.

1) Порядок действий по обработке данных в ПО **MS Workstation**

- На левой панели ПО MS Workstation нажать кнопку Data Process – откроется окно MS Data Review.

В строке меню нажать File>Select File/Chromatogram - загружаем требуемые хроматограммы.

- В строке меню нажимают «Preferences-Plot View Chromatogram Pane». В открывшемся окне на вкладке «Chromatogram Plot» выбирают «Filtered Data Only» в разделе «Plot», далее выбирают «Smooth Data» (3 Point Smooth, Smoothing Method- Savitsky Golay) и «Remove Spikes» (выбирают параметры сглаживания) подтверждают ввод кнопкой «ОК».

- В строке меню нажимают «Integrate» - «All plots» для интегрирования хроматограммы. В открывшемся окне выбирают настройки: «Integration Parameters» - «Local», «Peak Width» - 6 секунд, «Slope sensitivity» - 100, «Tangent» - 10, «Peak Size Reject» - 1000. Метод расчета шума: «RMS».

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

- Нажимают «Integrate» (для интегрирования загруженного сигнала).

- Нажимают кнопку «Print Results».

Выданный отчет содержит значения отношения сигнал/шум.

2) Порядок действий по обработке данных в ПО **tqControl**

- В верхней панели ПО tqControl нажимают кнопку «Quantitation», чтобы открыть панели ПО соответствующие обработке сигналов.

- В левой панели ПО выбирают требуемую хроматограмму.

- Проверяют интегрирование требуемого пика в панели «Chromatogram», при необходимости проводят интегрирование пика вручную.

- Результаты интегрирования по всем массам и транзакциям пика отображаются в панели «Detailed Ion Results».

Примечание - Параметры интегрирования имеют рекомендательный характер и могут быть изменены с целью оптимизации интегрирования.

Соотношение сигнал/шум находится в колонке S/N для каждого пика и транзакции.

8.2.2.4 Результаты опробования считают положительными, если полученные значения отношения сигнал/шум не менее значений, указанных в Приложении 1.

8.2.3 Определение предела детектирования (ПДД, ДТД, ППФД)

8.2.3.1 После выхода хроматографа на режим записывают хроматограмму без ввода пробы в течение 0,5 часа. По графику хроматограммы определяют уровень флуктуационных шумов, Δ_x , как амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с.

8.2.3.2 Вводят в хроматограф пробу контрольного раствора, соответствующего детектору (таблица 3) с фиксированным заданным объемом от 1 до 3 мм³ (мкл) вручную шприцом или с помощью автосамплера не менее 6 раз. Определяют среднее значение площади пика \bar{S} . Допускается совмещать операцию с определением метрологических характеристик.

Рассчитывают предел детектирования C_{\min} по формуле (1) для ПДД и ППФД и по формуле (2) для ДТД.

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

где G_k - масса контрольного компонента, г, определяемая по формуле $G_k = C \cdot v$;

C - массовая концентрация вещества в контрольном растворе, г/см³;

v - объем дозирования, см³ (1 мкл соответствует 10⁻³ см³);

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

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

где G - масса контрольного компонента, г определяемая по формуле $G_k = C \cdot v$;
 C - массовая концентрация вещества в контрольном растворе, г/см³;
 v - объем дозирования, см³ (1 мкл соответствует 10⁻³ см³);
 \bar{S} - среднее арифметическое значение площади пика, В·с;
 $V_{гн}$ - расход газа-носителя, см³/с.

8.2.4 Результаты опробования считают положительными, если все операции опробования завершены успешно, сообщения об ошибках отсутствуют, уровень шума и предел детектирования соответствуют требованиям, приведенным в Приложении 1.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ (ПО) СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Проверку идентификационных данных выполняют, проверяя соответствие версии ПО версии, указанной в описании типа (таблица 4).

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
ПО CompassCDS	
Идентификационное наименование ПО	CompassCDS
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	4.1.0.394
Цифровой идентификатор ПО	-
ПО MS Workstation	
Идентификационное наименование ПО	MS Workstation
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	8.2.1
Цифровой идентификатор ПО	-
ПО tqControl	
Идентификационное наименование ПО	tqControl
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	2.0.0
Цифровой идентификатор ПО	-
Примечание - Версия ПО может иметь дополнительные цифровые или буквенные суффиксы	

9.2 ПО CompassCDS запускают стандартными средствами операционной системы, в главном меню выбирают элемент «Помощь»/ «О CompassCDS» («Help»/ «About CompassCDS») с версией ПО (рисунок 1).



Рисунок 1 – Идентификационные данные ПО CompassCDS

9.2 ПО MS Workstation запускают стандартными средствами операционной системы, в главном меню выбирают элемент «Помощь»/ «Об управлении системой» («Help»/ «About System Control») с версией ПО (рисунок 2)



Рисунок 2 – Идентификационные данные ПО MS Workstation

9.4 ПО tqControl запускают стандартными средствами операционной системы, в главном меню выбирают элемент «?» / «О tqControl» («?») / «About tqControl») с версией ПО (рисунок 3)

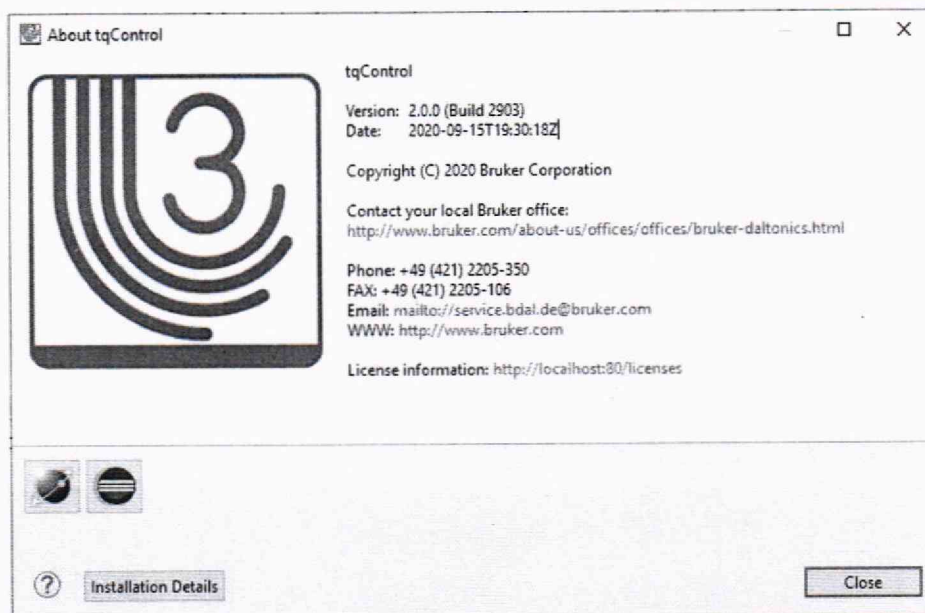


Рисунок 3 – Идентификационные данные ПО tqControl.

10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходных сигналов

10.1.1 Вводят в хроматограф пробу контрольного раствора, соответствующего детектору (таблица 2) с фиксированным заданным объемом от 1 до 3 мм³ (мкл) вручную шприцом или с помощью автосамплера не менее 6 раз. Обработывают хроматограммы, записывают значения времени удерживания t_i и площади S_i пика для каждой i -той хроматограммы.

10.1.2 Значения относительного СКО выходных сигналов σ_t (времени удерживания) и σ_s (площади пика) рассчитывают по формулам (3) и (4) для пяти последовательно полученных результатов определения после исключения выбросов (по ГОСТ ИСО 5725-2-2002).

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где \bar{t}, t_i – среднее арифметическое и i -тое измеренное значение времени удерживания, с (мин);

\bar{S}, S_i – среднее арифметическое и i -тое измеренное значение площади пика, соответственно, В·с или А·с;

n – число измерений после исключения выбросов, n не менее 6.

10.2 Определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы хроматографа.

Через 8 часов непрерывной работы хроматографа повторяют операции по п.п. 10.1 и рассчитывают относительное изменение выходного сигнала (площади пика) по формуле (5).

$$\delta_s = \frac{100 \cdot (\bar{S}_t - \bar{S})}{\bar{S}}, \quad (5)$$

где \bar{S}, \bar{S}_t – среднее арифметическое значение площади пика при определении СКО и через 8 часов непрерывной работы хроматографа, соответственно, мкВ·с;

10.3 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений

При проведении периодической поверки хроматографа, эксплуатируемого по НД на методики измерений, аттестованным в установленном порядке и соответствующих требованиям ГОСТ 8.563-2009, проверяют показатели точности в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в НД на методику измерений.

10.4 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.4.1 Результаты проверки метрологических характеристик считают положительными, если СКО и относительное изменение выходных сигналов хроматографа не превышают нормированных значений, приведенных в Приложении 1. Показатели точности при определении метрологических характеристик по НД на методику измерений (п. 10.3) должны соответствовать нормированным при утверждении НД на методику измерений.

10.4.2 Результаты поверки считают положительными, если все операции поверки выполнены с положительным результатом. При получении отрицательного результата на каком-либо этапе поверки, поверку прекращают, прибор считают не прошедшим поверку.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Результаты поверки заносят в протокол произвольной формы.

11.2 Положительные результаты поверки вносят в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (по запросу владельца выдают свидетельство о поверке) в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510).

11.3 Нанесение знака поверки на средство измерений не предусмотрено. Знак поверки наносится на свидетельство (при его оформлении)

11.4 Отрицательные результаты поверки с указанием причин непригодности вносят в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (по запросу владельца выдают извещение о непригодности) в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. Приказом Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510).

Начальник отдела
ФГБУ «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Старший научный сотрудник
ФГБУ «ВНИИМС»



Е.Г. Оленина

**ТРЕБОВАНИЯ К МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ
СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**

Таблица 1-1 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования, не более: - ДТП, г/см ³ по гексадекану - ПИД, г/с по гексадекану - ППФД, г/с по метафосу	5,0·10 ⁻¹⁰ 4,5·10 ⁻¹² 1,7·10 ⁻¹²
Отношение сигнал/шум, не менее: - МСД 8700 SQ ¹⁾ - МСД 8900 TQ ²⁾	200:1 40 000:1
Относительное СКО выходного сигнала (при автоматическом дозировании/ручном вводе), %, не более:	
по времени удерживания - ДТП - ПИД - ППФД - МСД 8700 SQ - МСД 8900 TQ	0,2 / 0,3 0,2 / 0,3 0,2 / 0,3 0,2 / 0,3 0,2 / 0,3
по площади пика - ДТП - ПИД - ППФД - МСД 8700 SQ - МСД 8900 TQ	2 / 4 3 / 4 8 / 10 5 / 8 5 / 8
Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 8 ч непрерывной работы (при автоматическом дозировании/ручном вводе), %: - ДТП - ПИД - ППФД - МСД 8700 SQ - МСД 8900 TQ	±6/ ±8 ±6/ ±8 ±10/ ±12 ±8/ ±12 ±8/ ±12
Примечания: ¹⁾ В режиме электронного удара, в режиме SIM или сканирование от 50 до 300 m/z, при вводе 10 пг гексахлорбензола для иона m/z 286; ²⁾ В режиме электронного удара при отслеживании множественных реакций (MRM), при вводе 1 пг гексахлорбензола для перехода m/z 284>214.	

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

1 Средства измерений, посуда, реактивы

ГСО 11378-2019 состава раствора паратион-метила (ПМ СО УНИИМ) (метафоса в гексане) (п. 2.1).

ГСО 7289-96 состава н-гексадекана (п. 2.2).

ГСО 9106-2008 состава пестицида гексахлорбензола (п. 2.3).

Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011 специального класса точности с пределом взвешивания не более 250 г.

Колбы мерные наливные 2-50-2, 2-100-2, ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-2, 1-2-2-5, ГОСТ 29227-91.

Стаканчики или бюксы для взвешивания, воронки стеклянные.

Н-гексан квалификации «х.ч.» для хроматографии ТУ 2631-158-44493179-2013 или CAS № 110-54-3, содержание основного вещества не менее 99,5 %.

Изооктан эталонный по ГОСТ 12433-83.

2 Процедура приготовления

2.1 Приготовление контрольных растворов гексахлорбензола в изооктане (для проверки МСД детекторов)

2.1.1 Приготовление промежуточного раствора А с массовой концентрацией гексахлорбензола 200 мг/дм³.

В бюкс, помещённый на чашку аналитических весов, вносят 10 мг гексахлорбензола (ГСО 9106-2008). Пипеткой вместимостью 5 см³ добавляют в бюкс 5 см³ изооктана, после чего переливают полученную смесь в мерную колбу вместимостью 50 см³. Повторяют данную операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объём смеси в колбе до метки изооктаном.

2.1.2 Приготовление промежуточного раствора Б с массовой концентрацией гексахлорбензола 10 мг/дм³

5 см³ промежуточного раствора А (п. 2.1.1) отбирают пипеткой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объём раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.3 Приготовление промежуточного раствора В с массовой концентрацией гексахлорбензола 100 мкг/дм³ (100 пг/мм³).

Отбирают с помощью пипетки 1 см³ раствора Б (п. 2.1.2) и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объём раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.4 Приготовление контрольного раствора № 1 с массовой концентрацией гексахлорбензола 10 мкг/дм³ (10 пг/мм³) – для определения СКО масс-спектрометрических детекторов и отношения сигнал/шум МСД 8700 SQ.

5 см³ раствора В (п. 2.1.3) отбирают с помощью пипетки вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объём смеси в колбе до метки изооктаном.

2.1.5 Приготовление контрольного раствора № 2 с массовой концентрацией гексахлорбензола 1,0 мкг/дм³ (1 пг/мм³) для определения отношения сигнал/шум МСД 8900 TQ.

5 см³ контрольного раствора № 1 (п. 2.1.4) отбирают с помощью пипетки вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объём раствора в колбе до метки изооктаном.

2.1.6 При использовании средств измерений, стандартных образцов и реактивов, указанных в разделе 1 настоящего приложения, значения относительной погрешности приготовления контрольных растворов, приготовленных по данной методике, не превышают $\pm 10\%$.

2.1.7 Хранение приготовленных растворов. Промежуточный раствор А может храниться в герметично закрытом сосуде не более 30 дней; промежуточные растворы Б и В - не более 10 дней. Контрольные растворы № 1 и № 2 хранению не подлежат.

2.2 Приготовление контрольного раствора паратион-метила (метафоса) в гексане (для детекторов ППФД)

2.2.1 Контрольный раствор № 3 с массовой концентрацией $C_{кр}$ метафоса $2,5 \text{ мг/дм}^3$ готовят из стандартного образца раствора метафоса (ГСО 11378-2019) методом объемного разбавления.

Для приготовления контрольного раствора с массовой концентрацией метафоса $2,5 \text{ мг/дм}^3$ объема V_k из исходного раствора ГСО с массовой концентрацией $C_{ГСО}$ рассчитывают объем исходного раствора $V_{ГСО}$ для разбавления по формуле (1.1)

$$V_{ГСО} = \frac{C_{кр} \cdot G}{C_{ГСО}} \cdot V_k, \quad (1.1)$$

где $C_{кр}$ – массовая концентрация метафоса в контрольном растворе, мг/дм^3 ;

$C_{ГСО}$ – аттестованное значение массовой концентрации метафоса в ГСО (по паспорту), мкг/см^3 (значение соответствует мг/дм^3);

V_k – объем готового раствора (объем мерной колбы), см^3 .

2.2.2 Отбирают с помощью пипетки рассчитанный объем $V_{ГСО}$, см^3 , исходного раствора (ГСО 11378-2019), помещают в мерную колбу вместимостью V_k , доводят объем раствора в колбе до метки гексаном.

2.2.3 При использовании средств измерений, стандартных образцов и реактивов, указанных в разделе 1 настоящего приложения, значения относительной погрешности приготовления контрольных растворов, приготовленных по данной методике, не превышают $\pm 10\%$.

2.2.4 Хранение приготовленных растворов. Контрольные растворы метафоса в гексане используют в день приготовления, не хранят.

2.3 Приготовление контрольных растворов гексадекана в гексане (для детекторов ДТП и ПИД)

2.3.1. Приготовление контрольного раствора № 4 с массовой концентрацией н-гексадекана 250 мг/дм^3 (ДТП).

В бюкс, помещённый на чашку аналитических весов, вносят 25 мг н-гексадекана (ГСО 7289-96). Пипеткой вместимостью 2 см^3 добавляют в бюкс 2 см^3 гексана. Переливают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Повторяют операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном.

2.3.2 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией н-гексадекана 25 мг/дм^3 (ПИД)

Отбирают с помощью пипетки 5 см^3 раствора с массовой концентрацией н-гексадекана 250 мг/дм^3 (п. 2.3.1) и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объём раствора в колбе до метки гексаном.

2.3.3 При использовании средств измерений, стандартных образцов и реактивов, указанных в разделе 1 настоящего приложения, значения относительной погрешности приготовления контрольных растворов, приготовленных по данной методике, не превышают $\pm 10\%$.

2.3.4 Хранение приготовленных растворов. Контрольные растворы гексадекана в гексане могут храниться в герметично закрытом сосуде не более 7 дней.

Приложение 3
(рекомендуемое)

Таблица 3-1 – Режим хроматографа при поверке (детекторы ПИД, ДТП и ППФД)

Параметр	ПИД	ДТП	ППФД	Примечание
Колонка	Хроматографическая капиллярная колонка тип WCOT, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм.			Допускается применение других колонок, обеспечивающих необходимое разделение
Объем пробы контрольного раствора	от 1 до 3 мкл (фиксированный объем)			Дозирование в автоматическом (при наличии автосамплера) или ручном режиме
Режим дозирования	Splitless			С инжектором Split/Splitless (с делением/без деления потока)
Температура инжектора	250 °С	250 °С	250 °С	не менее 250 °С
Режим термостата колонок	программируемый: начальная температура 75 °С – 0,5 мин; нагрев со скоростью 20 °С/мин до температуры 190 °С, 2 мин; общее время анализа - 8 мин	программируемый: начальная температура 80 ° – 1 мин, нагрев со скоростью 20 °С/мин. до 200 °С, 1 мин; общее время анализа - 8 мин	программируемый: начальная температура 80 °С, нагрев со скоростью 25°С/мин до 190 °С выдержка 7 мин, далее нагрев со скоростью 25 °С/мин до 250 °С; время анализа - 4 мин	Режим может отличаться, при автоматическом дозировании возможно использование изотермического режима
Температура детектора	300 °С (диапазон электрометрического усиления сигнала - 12)	220 °С; температура филамента-340 °С	300 °С	
Расход газов детектора	H ₂ – 30 см ³ /мин, воздух – 300 см ³ /мин; He – 30 см ³ /мин	газ сравнения He – 30 см ³ /мин	H ₂ – 13 см ³ /мин, воздух – 17 см ³ /мин; He – 2 см ³ /мин	В соответствии с рекомендациями при первичной настройке хроматографа
Газ-носитель	гелий	гелий	гелий	
Расход газа-носителя	5 см ³ /мин	5 см ³ /мин	2 см ³ /мин	Режим может отличаться в зависимости от типа и параметров колонки

Примечание – Режим хроматографирования подбирают так, чтобы обеспечить полное разделение пиков контрольного компонента и растворителя и чтобы время выхода целевого пика не превышало 10 -15 минут.

Таблица 3-2 – Режим хроматографа при поверке (МСД)

Параметр	Детектор			
	8700 SQ		8900 TQ	
Хроматографическая колонка	Капиллярная колонка типа BR-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм или аналогичная		Капиллярная колонка типа BR-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм или аналогичная	
Газ-носитель	Гелий		Гелий	
Режим	Постоянный поток с импульсом по давлению		Постоянный поток с импульсом по давлению	
Давление импульса	29 фунт/дюйм ² (PSI)*		29 фунт/дюйм ² (PSI)*	
Длительность импульса	0,25 мин*		0,25 мин*	
Расход газа-носителя через колонку	1 см ³ /мин *		1 см ³ /мин *	
Температурная программа термостата колонки	50 °С - 1 мин, скорость нагрева 20 °С/мин до 200 °С* - 2 минуты		50 °С - 1 мин, скорость нагрева 20 °С/мин до 200 °С* - 2 минуты	
Время анализа	10 мин*		10 мин*	
Температура испарителя (инжектора)	250°С*		250°С*	
Режим работы испарителя (инжектора)	split		split	
Программа работы испарителя (инжектора)	0,00 мин – деление потока ВКЛ-деление потока -20 %* 0,01 мин – деление потока ВЫКЛ-деление потока – 20 %* 1,00 мин – деление потока ВКЛ-деление потока – 20 %*		0,00 мин – деление потока ВКЛ-деление потока -20 %* 0,01 мин – деление потока ВЫКЛ-деление потока – 20 %* 1,00 мин – деление потока ВКЛ-деление потока – 20 %*	
Режимные параметры МСД	Источник ионизации	Электронная ионизация (EI)	Источник ионизации	Электронная ионизация (EI)
	Температура источника	250°С*	Температура источника	250°С*
	Температуре интерфейса	250 °С*	Температуре интерфейса	250 °С*
	Энергия электронов	70 эВ	Энергия электронов	70 эВ
	Задержка записи данных	3 минуты*	Задержка включения филамента	3 минуты*
	Режим работы масс-спектрометра (Scan Type)	SIM или Fullscan	Режим работы масс-спектрометра (Scan Type)	MRM
	Диапазон сканирования m/z	284 в режиме SIM 50 – 300 в режиме Fullscan	Время сканирования (Scan Time)	100 мс*

Параметр	Детектор			
	8700 SQ		8900 TQ	
	Время сканирования (Scan time)	100 мс	Ион-предшественник (Precursor)	284,0
	Разрешение (Resolution) Q1	Стандартное (Standart)*	Ион-продукт (Product)	214,0
			Энергия соударений (Collision Energy)	30 эВ*
			Разрешение (Resolution) Q1 и Q3	Стандартное (Standart)*

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