

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ГЦИ СИ ФГУП
«ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»



Н.И. Ханов

05 июля 2015 г.

Хроматографы газовые
промышленные Maxum edition II

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ


МП-242-1896-2015

н.р. 45191-15

Руководитель отдела
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»


Л.А. Конопелько

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


М.А. Мешалкин

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные Maxum edition II (далее — хроматографы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Действие данной методики распространяется на ранее изготовленные хроматографы.

Хроматографы подлежат первичной поверке до ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверке в эксплуатации. Интервал между поверками- 1 год.

1. Операции поверки

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование			
— проверка соответствия ПО		Да	Да
— определение дрейфа и уровня шума нулевого сигнала	6.2	Да	Да ¹⁾
— определение предела детектирования		Да	Да ¹⁾
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⁾

Примечания – ¹⁾ Проводится при отсутствии стандартизованной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хроматографа.

²⁾ Проводится при наличии стандартизованной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хроматографа.

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).

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

2. Средства поверки

При проведении поверки используются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, вещества:

Средства измерений:

- весы лабораторные высокой точности по ГОСТ 53228 с максимальной нагрузкой 20 или 200 г;
- микрошприцы «Газохром –101», объемом $1 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 25.05-2152-75¹;
- микрошприцы МШ-10М, объемом $10 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 2.833.106¹;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 (ГОСТ 1770-74);
- пипетки типа 6-2-1, 6-2-2 6-2-5 (ГОСТ 29227-91);

Стандартные образцы:

СО массовой и объемной доли бензола в нефтепродуктах ГСО 10185-2013,
СО содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах ГСО 8418-2003.

Растворители:

- толуол кв. «ЧДА» по ГОСТ 5789-78;
- гексан кв. «ХЧ» по ТУ 2631-003-05807999-98.

Поверочные газовые смеси:

- ГСО 10322-2013 (пропан/гелий)
- ГСО 8529-2004 (сероводород/азот) или ГСО 10538-2014 (сероводород/метилмеркаптан/этилмеркаптан/азот)

2.1. При проведении поверки хроматографа с газовым краном-дозатором для определения пределов детектирования и СКО выходных сигналов следует использовать поверочные газовые смеси, указанные в таблице №2, или аналогичные, допущенные к применению в установленном порядке.

Таблица 2

Детектор	Компонентный состав	Объёмная доля компонента, млн ⁻¹	Относительная погрешность, %, не более	Номер ГСО
ДТП ПИД	пропан/гелий	от 800 до 1500	±20	10322-2014
ПФД	сероводород/ метилмеркаптан/ этилмеркаптан/азот	от 2 до 15	±20	10538-2014
	или сероводород/азот	от 2 до 9,9	±20	8529-2004

2.2. При проведении поверки хроматографа с инжекторами, обеспечивающими шприцевой/автоматический ввод жидких проб, должны быть использованы поверочные смеси веществ, указанные в таблице №3. Смеси приготавливают согласно Приложению №1 к настоящей методике поверки или используют готовые.

¹ Допускается применение шприцов других производителей с аналогичными параметрами.

Тип детектора	Контрольное вещество/растворитель	Содержание определяемого компонента, мг/см ³
ДТП	Бензол/толуол	от 30 до 50
ПВД	Бензол/толуол	от 0,03 до 0,05
ПФД	сера меркаптановая/гексан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$

2.3. При проведении поверки допускается использовать другие аналогичные ГСО, вспомогательные средства поверки и средства измерений с метрологическими характеристиками не хуже вышеприведенных.

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.
- 4.4. Напряжение питания 220^{+22}_{-33} В.
- 4.5. Частота переменного тока 50 ± 1 Гц.

5. Подготовка к поверке

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

- приготовлены контрольные смеси согласно п. 2 настоящей методики; методика приготовления смесей приведена в приложении А.
- проведена проверка герметичности газовых линий хроматографа согласно РЭ.

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. Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.1.1. Определение номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Определение осуществляется образом путем последовательного выбора окон/команд меню: homepage ⇒ configure ⇒ system Setup. Начальное и конечное окно показаны на рисунках 1 и 2.

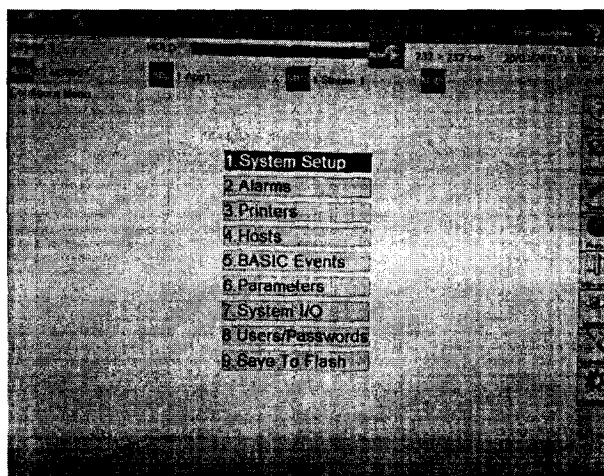


Рис.1. Домашняя страница (homepage)

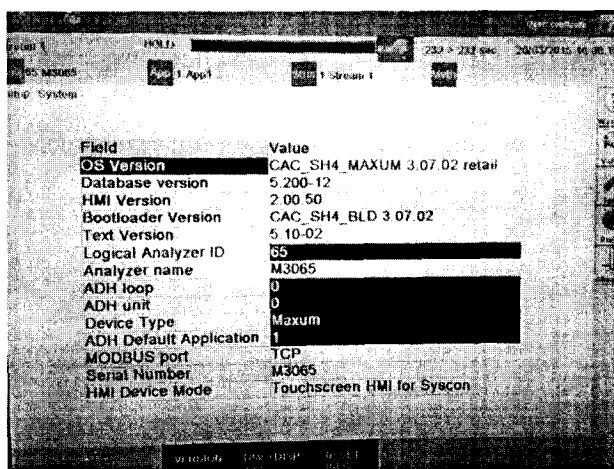


Рис.2 Окно с идентификационными данными ПО

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 6.2.1.1, если номер версии ПО соответствует номеру, указанному в разделе «Программное обеспечение» описание типа (3.00.00.) или выше.

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

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа проводятся по полученным хроматограммам с применением программного обеспечения или вручную.

6.2.2.1. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на рабочий режим и принимают его равным максимальной 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.

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

6.2.2.3. Дрейф и шум не должны превышать значений, указанных в таблице 5. Проверку дрейфа нулевого сигнала допускается совмещать с проверкой уровня флуктуационных шумов.

Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала

Тип детектора	Уровень флуктуационных шумов (Δ_x), не более	Дрейф нулевого сигнала, не более
ДТП	$0,3 \cdot 10^{-3}$ В	0,2 мВ/мин
ПИД	$1 \cdot 10^{-3}$ В	0,2 мВ/мин
ПФД	$10 \cdot 10^{-3}$ В	0,5 мВ/мин

6.2.3. Определение предела детектирования:

6.2.3.1. Включают хроматограф в режим анализа контрольной смеси. Для определения предела детектирования в хроматограф вводят поверочную смесь, соответствующую проверяемому детектору. 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.

6.2.3.2. По полученной хроматограмме определить площадь пика контрольного вещества (далее —S).

6.2.3.3. Вычисляют предел детектирования по формуле:

а) для ПИД в г/с:

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

б) для ПФД, (по сере) в г/с:

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

г) для ДТП: в г/см³

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x \cdot G}{S \times Q} \quad (4)$$

где:

Δ_x – уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика) зафиксированный в соответствии с требованиями п.6.2.2.1.

G – масса введенного контрольного вещества, рассчитанная по формуле (5) для жидких проб и по формуле (6) для газообразных проб, и выраженная в граммах;

k – коэффициент, учитывающий содержание серы в стандартном образце;

Q – объемный расход газа-носителя, см³/с.

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

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

$$G = C_k \times V \quad (5)$$

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

V – объем введенной контрольной смеси, см³.

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

$$G_r = V_r \frac{0,01 P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273)} \times C_0, \quad (6)$$

где V_r — объем газовой пробы, см³;

P — атмосферное давление, Па;

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

C_r — объемная 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).

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

6.3. Определение относительного СКО выходного сигнала

6.3.1. Включают хроматограф в режим анализа контрольной смеси. Для определения предела детектирования в хроматограф вводят поверочную смесь, соответствующую проверяемому детектору 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 операцию пять раз. 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. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

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 ч. , выраженное в процентах, определяют по формуле:

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

где: S — среднее арифметическое значение² выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени.

S_t — среднее арифметическое значение¹ выходного сигнала (площади пика) через 48 часов.

Изменение выходного сигнала δ_t не должно превышать значений, указанных в Приложении Б.

7. Оформление результатов поверки

7.1. По результатам поверки оформляется протокол, форма которого указана в Приложении В.

7.2. Хроматографы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными.

7.3. При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

7.4. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности.

² Вычисленное по двум результатам измерений.

Методика приготовления поверочных растворов

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

Средства измерений, материалы и реактивы, необходимые для приготовления поверочных растворов

- весы лабораторные не ниже 2 кл. (ГОСТ 24104-2001) с пределом взвешивания 20 или 200 г;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 (ГОСТ 1770-74);
- пипетки типа 6-2-1, 6-2-2 6-2-5 (ГОСТ 29227-91);

Стандартные образцы:

СО массовой и объемной доли бензола в нефтепродуктах ГСО 10185-2013,
СО содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах ГСО 8418-2003.

Растворители:

- толуол кв. «ЧДА» по ГОСТ 6789-78

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_1) определяют по формуле:

$$C_0 = \frac{m_i}{v}, \quad (\text{A.1})$$

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

$$m = m_2 - m_1, \quad (\text{A.2})$$

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:

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

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

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

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 см³ вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см³ 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 °С до 8 °С.

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 $\pm 5\%$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

2.1. Расшифровка сокращенных названий детекторов

- ДТП — детектор по теплопроводности;
- ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
- ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

2.2. Метрологические характеристики хроматографов

1 Предел детектирования и предельное допускаемое значение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 48 часов (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	$0,5 \cdot 10^{-10}$ г/см ³	Бензол ¹	±2,0
		Пропан	
ПИД	$0,5 \cdot 10^{-13}$ г/с	Бензол ¹	±2,0
	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с	Пропан	
ПФД	$3 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере)	Сера меркаптановая ¹	±4,0
		Сероводород	

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

Детектор	По времени удерживания	По высоте пика	По площади пика
ДТП	1,0	2,0	2,0
ПИД	1,0	2,0	2,0
ПФД	2,0	4,0	4,0

¹ При вводе приборы в виде жидкости.

ПРОТОКОЛ

Хроматограф газовый _____ ЗАВ.№ _____
 Принадлежит _____ ИНН _____
 Детектор _____

Поверка проведена по методике поверки _____

Условия поверки _____

Контрольное вещество _____

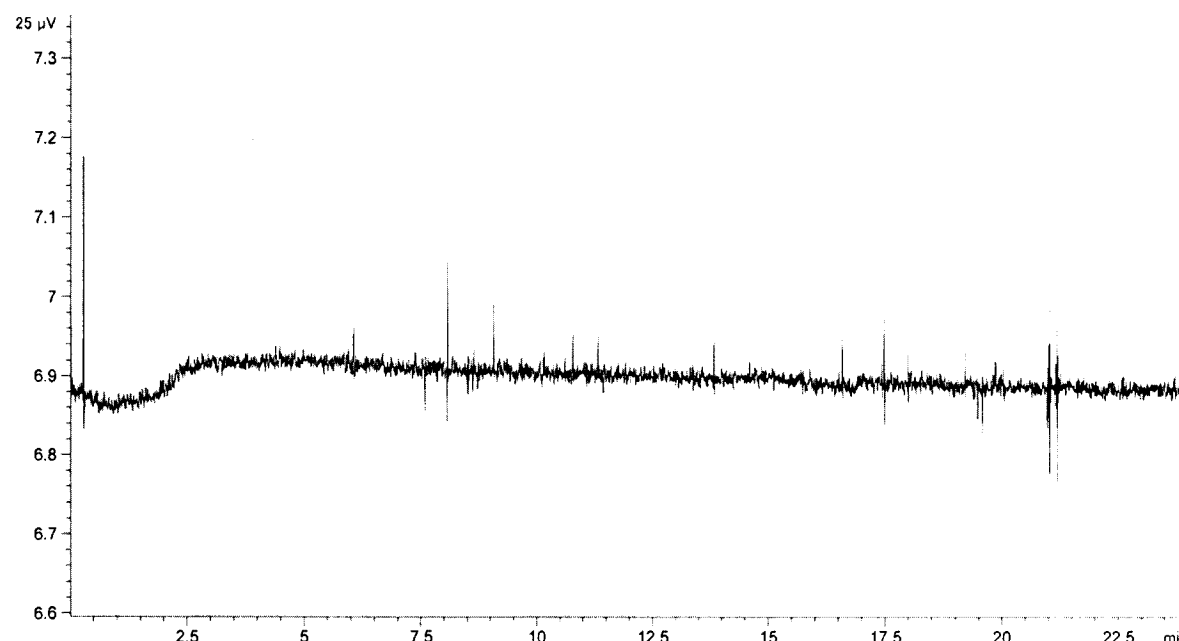


Рис. 1 Копия экрана с хроматограммой нулевого сигнала (без ввода пробы)

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Результат определения значения дрейфа нулевого сигнала ¹	Допускаемое значение дрейфа нулевого сигнала, не более ¹	Результат определения уровня флуктуационных шумов ¹	Допускаемое значение уровня флуктуационных шумов, не более ¹

Определение предела детектирования

¹ Размерность в зависимости от типа детектора.

Результат определения предела детектирования	Допускаемое значение предела детектирования, не более

Данные для расчета предела детектирования

Амплитуда (размах) шума (из графика): _____ В
Среднее значение площади пика¹ : _____ В × с
Среднее значение высоты пика¹: _____ В
Массовая концентрация (объемная доля) контрольного вещества в контрольном растворе (газовой смеси) : _____ мг (мкг)/л, %
Объем введенной пробы: _____ мкл
Объемный расход газа-носителя: _____ см³/с

Значение предела детектирования: _____ (г/см³, г/с).

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r) и относительного изменения выходного сигнала (δ) за 48 ч непрерывной работы.

Серия измерений №1

№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)	Высота пика (h)
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Серия измерений №2

№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)	Высота пика (h)
1.			
2.			
3.			

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

¹ Среднее по двум измерениям.

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по высоте пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного изменения выходного сигнала (δ) за цикл измерений 48 ч (по площади пика).

Допускаемое значение (δ), %, не более	Результат определения значения (δ), %