

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

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор ФГУП
«ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

А.Н.Пронин

« 28 » 12 2021 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые Трасе

Методика поверки

МП-242-2458-2021

Руководитель НИО
Государственных эталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»


_____ А.В.Колобова

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


_____ М.А.Мешалкин

С. Петербург
2021 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые Trase, модели Trase 1300 и Trase 1310 и устанавливает методы и средства их первичной поверки до ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого хроматографа к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации по ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»:

ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов;

ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

ГЭТ 196-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2019 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.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – косвенное измерение поверяемым средством величины, воспроизводимой стандартным образцом.

Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа.

Методикой поверки предусмотрена возможность проведения поверки хроматографа с отдельными детекторами из состава хроматографа.

1 Перечень операций 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	Да	Да
Подготовка к поверке и опробование	7	Да	Да
Проверка программного обеспечения	8	Да	Да
Определение метрологических характеристик	9	Да	Да

2 Требования к условиям проведения поверки

2.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 30 °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 К работе с хроматографами и проведению поверки допускаются лица, ознакомленные с руководством по эксплуатации поверяемого хроматографа и инструкциями (руководствами) по применению средств измерений, стандартных образцов и вспомогательных средств поверки и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование эталонного средства измерений или вспомогательного средства поверки, номер документа, регламентирующего технические требования к средству, метрологические и технические характеристики
7, 9	Основные средства поверки: - СО состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане ГСО 11056-2018 или СО состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в изооктане ГСО 11057 -2018. - СО состава н-гексадекана ГСО 11731-2021 -СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2) ГСО 10532-2014 (метан в гелии) -СО состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008
7	Растворители: н-гексан "ХЧ"» ТУ 2631-158-44493179-2013; изооктан "ХЧ" ТУ 2631-082-44493179-02.
7	Средства измерений: - меры вместимости: пипетки 2 класса точности по ГОСТ 29227-91, колбы наливные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74; - дозаторы пипеточные с диапазоном дозирования от 0,5 до 1000 мкл и относительной погрешностью не более $\pm 10 \%$ (например, ФИФ №67230-17 или аналогичные); - весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.
2	- термогигрометр электронный или гигрометр психрометрический, зарегистрированные в Федеральном фонде по обеспечению единства измерений (например, ФИФ №22129-09; ФИФ № 69566-17 или аналогичные)
9	Дополнительное оборудование: - хроматографическая колонка

4.2. Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов с требуемой точностью.

4.3. Все средства измерений, используемые при поверке, должны быть поверены, а ГСО и химические реактивы (растворители) – иметь действующие паспорта.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

5.1 Хроматограф должен быть установлен в хорошо проветриваемом помещении.

5.2. При проведении поверки нельзя прикасаться к частям корпуса хроматографа, на которые нанесены предупреждающие знаки.

5.3. При проведении поверки требуется следовать правилам безопасности, изложенным в разделе 1 Руководства по эксплуатации хроматографов

6 Внешний осмотр средства измерений

6.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие хроматографов следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность;
- исправность органов управления;
- четкость надписей на лицевой панели;

- отсутствие протечек в системе, отсутствие пузырей воздуха в питающих трубках;
- маркировка должна соответствовать требованиям эксплуатационной документации.

Хроматограф считают выдержавшими внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа

7.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

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

7.1.2. При определении отношения сигнал/шум с детектором МСД устанавливают параметры, указанные в таблице 4.

7.1.3. Для поверки используют контрольные растворы (таблица 2), которые приготавливают в соответствии с методикой, приведенной в приложении А, или поверочную газовую 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 крана-дозатора или газоплотного шприца.

Таблица 2 - Контрольные растворы

Детектор	Контрольный раствор	Массовая концентрация, мг/л
ДТП	Гексадекан в гексане	1000
ПИД	Гексадекан в гексане	100
ПФД, ТИД	Метилпаратион в гексане	10,5
МСД	Гексахлорбензол в изооктане	10 и 1 пг/мкл

Таблица 3 – Газовые смеси

Детектор	Компонентный состав	Объёмная доля компонента	Номер ГСО
ПИД, ДТП	метан/гелий	от 100 до 1000 млн ⁻¹	ГСО 10532-2014

Таблица 4- Параметры при работе хроматографа с МСД

Наименование параметра	Значение
Газ-носитель	гелий
Режим потока газа	Постоянный поток
Расход газа-носителя	от 1,00 мл/мин до 5 мл/мин*
Температурная программа термостата колонки	50 °С (1 мин.) → 40°С/мин. до 200 °С → 15 °С/мин. до 280 °С (1 мин.) *
Температура испарителя	250 °С
Режим работы испарителя	Splitless (без деления потока пробы)
Источник ионизации	Электронная ионизация (EI)
Температура источника	200 °С*
Температура интерфейса	250 °С*
Энергия электронов	70 эВ
Режим работы масс-спектрометра	SIM или Full SCAN (200-300 m/z)

Продолжение таблицы 4

Наименование параметра	Значение
Контрольный раствор гексахлорбензола в изооктане, массовая концентрация гексахлорбензола, пг/мкл:	
– для определения отношения сигнал/шум	1
– для определения относительного СКО	10
Регистрация сигнала в режиме SIM или SCAN, m/z	284**
Задержка включения филамента на время выхода растворителя, мин	3,0
Объем вводимой пробы, см ³	10 ⁻³
<p>*) поток и температурный градиент выбирается в зависимости от установленной колонки таким образом чтобы определяемый пик выходил на 4-5 минутах хроматограммы в данных параметрах допускаются изменения для оптимизации измерения</p> <p>***) допускается использовать оптимизированную с помощью ПО величину m/z (с точностью до десятых долей)</p>	

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

8 Проверка программного обеспечения средства измерений

8.1 Проверка программного обеспечения (ПО) хроматографов проводится путем установления соответствия ПО хроматографов, представленных на поверку, тому ПО, которое было зафиксировано (внесено в банк данных) при испытаниях в целях утверждения типа.

8.2 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции

8.2.1 Окно с номером версии ПО Chromeleon выводится на дисплей с помощью команды Help⇒ About. Вид окна приведен на рисунке 1. Версия ПО приведена в строке About Chromeleon.

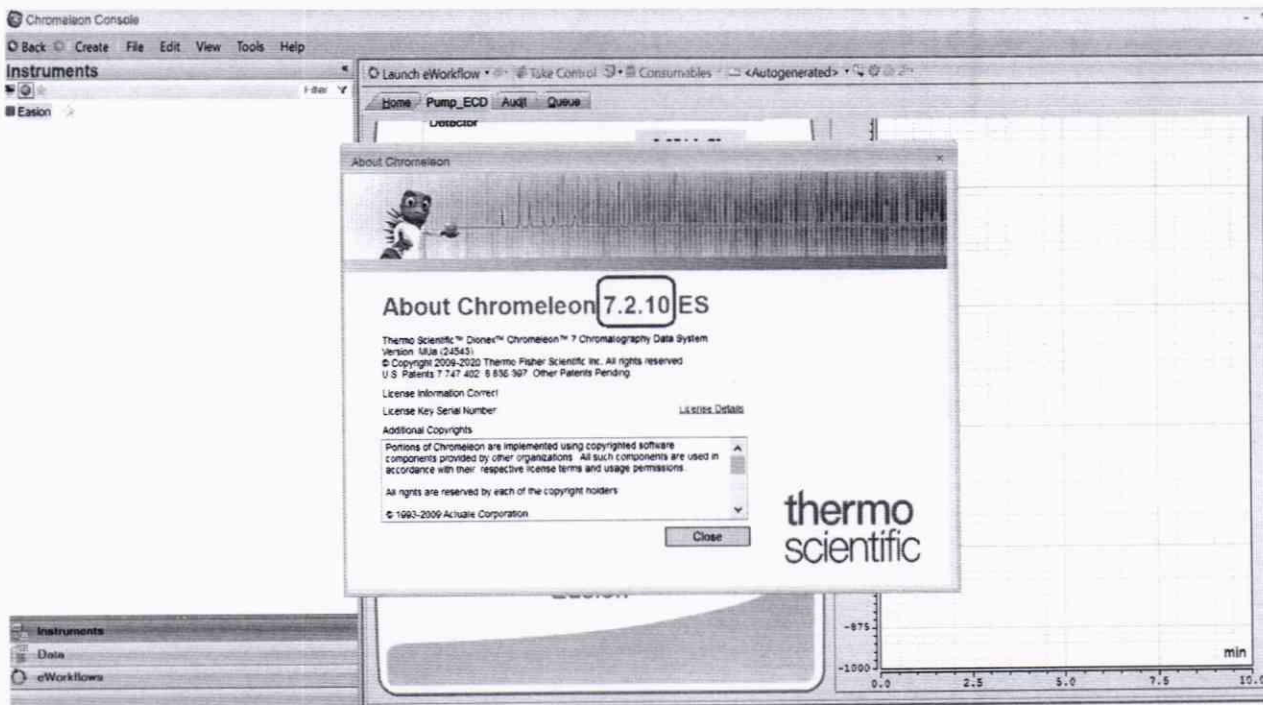


Рисунок 1 – Вид окна с версией ПО Chromeleon

8.2.2 Окно с номером версии ПО TraceFinder выводится на дисплей с помощью команды Help⇒ About. Вид окна приведен на рисунке 2. Версия ПО приведена в строке Version

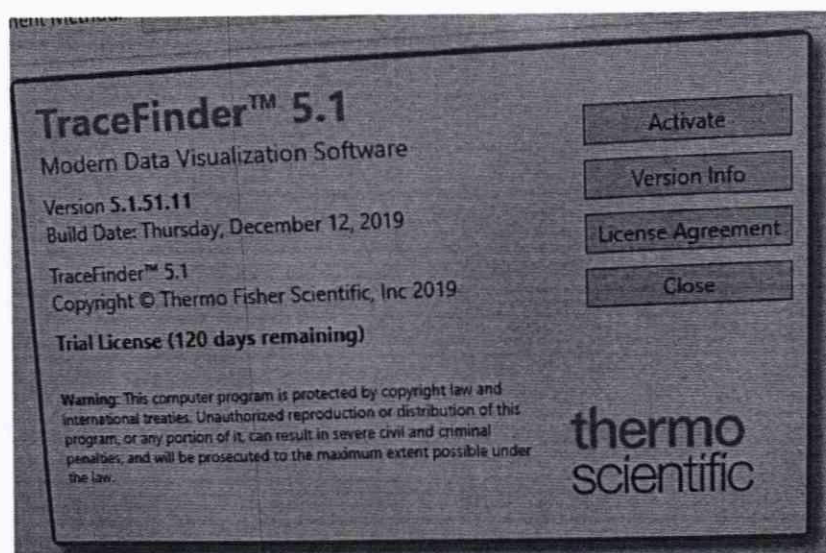


Рисунок 2 - Вид окна с версией ПО TraceFinder

8.2.3 Для того, чтобы определить версию встроенного программного обеспечения (выполняется только для модели Trace 1310) необходимо нажать на кнопку «Инф. о программе». В результате на экране появится окно «Диагностика». Вид окна приведен на рисунке 3. Версия встроенного ПО приведена в верхней строке информационного списка.

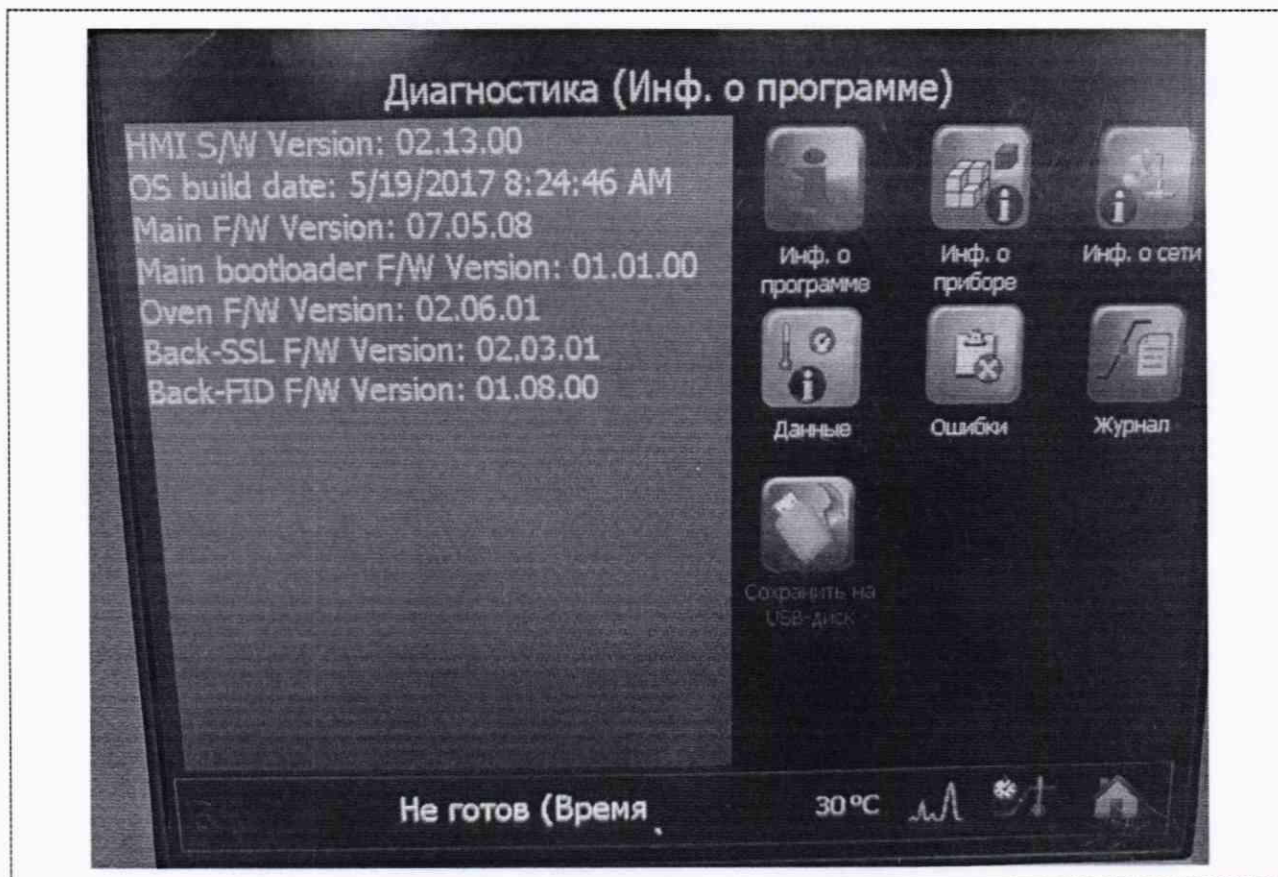


Рисунок 3 - Вид окна с версией встроенного ПО

9 Определение метрологических характеристик хроматографа

9.1 Определение предела детектирования

9.1.1 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.

9.1.2 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).

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

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

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

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

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

Δ_x – уровень флуктуационных шумов, мкВ; пА.

G – масса контрольного компонента, г;

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

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

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

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

V – объем введенной пробы, см³,

k_1 – коэффициент, учитывающий содержание углерода в гексадекане, фосфора, азота 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
ПИД (определение углерода)	Гексадекан	0,85
	Метан	0,75
ПФД (определение серы)	Метилпаратион	0,122
ПФД (определение фосфора)	Метилпаратион	0,118
ТИД (определение азота)	Метилпаратион	0,053
ТИД (определение фосфора)	Метилпаратион	0,118

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 5 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, °С

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.

9.2 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.

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

9.2.2 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, $n \geq 5$.

9.3 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 параметра выходного сигнала (площади пиков) в последних двух измерениях первой серии.

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

10 Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

10.1 Результаты поверки считаются положительными, если полученные значения ОСКО площади пика, ОСКО времени удерживания и предела детектирования соответствуют значениям, указанным в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Предельные допускаемые значения предела детектирования

Детектор	Предел детектирования, не более
ПИД, г(С)/с по гексадекану и метану	$2,0 \cdot 10^{-12}$
ДТП, г/см ³ по гексадекану (метану)	$1,0 \cdot 10^{-9}$ ($0,5 \cdot 10^{-9}$)
ТИД, г(N)/с по метилпаратиону	$5,0 \cdot 10^{-13}$
г(P)/с по метилпаратиону	$1,0 \cdot 10^{-13}$
ПФД, г(P)/с по метилпаратиону	$5,0 \cdot 10^{-13}$
г(S)/с по метилпаратиону	$2,5 \cdot 10^{-11}$
МСД, по гексахлорбензолу (1 пг),	Сигнал/шум не менее 700:1

Таблица 7 – Предельные допускаемые значения ОСКО выходного сигнала и относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы

Относительное СКО выходного сигнала (при ручном и автоматическом дозировании), %, не более:	Значение
-по площади пика	
-ПИД, ДТП, ТИД	2,0
-ПФД	4,0
-МСД	7,0
-по времени удерживания	
-ПИД, ДТП, ТИД	1,0
- ПФД, МСД	2,0
Относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 4 ч непрерывной работы, %, не более	
-ПИД, ДТП, ТИД	±2,0
-ПФД	±3,0
- МСД	±4,0

11 Оформление результатов поверки

11.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

11.2. Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным к применению. Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики, не допускается к применению.

11.3. Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями о результатах поверки средств измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.4. По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, на хроматограф оформляется свидетельство о поверке.

11.5. Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении)

Методика приготовления поверочных растворов

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.
Метилпаратион в гексане ГСО 11056-82018.
Н-гексадекан ГСО 11731-2021.
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 готовят 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°С.

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 готовят 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 приготовляемого раствора до 100 мл и тщательно перемешивают.

3. Хранение поверочных растворов.

3. 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.

4. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает ± 5 %.