

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

19/09 2022 г.

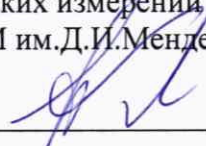
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые GC 866

Методика поверки

МП-242-2500-2022

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
2022 г.

1. Общие положения

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые GC 866 (далее по тексту – хроматографы) 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.

В хроматограф может быть установлен один из следующих детекторов: пламенно-ионизационный (ПИД) или фотоионизационный (ФИД). Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят с тем детектором, который установлен в поверяемом хроматографе.

2 Перечень операций поверки

2.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Проведение операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
Внешний осмотр	Да	Да	7
Подготовка к поверке и опробование	Да	Да	8
Проверка программного обеспечения	Да	Да	9
Определение метрологических характеристик	Да	Да	10, 11

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1. При проведении поверки соблюдают следующие условия:

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

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1. Поверка хроматографов должна проводиться юридическими лицами или индивидуальными предпринимателями, аккредитованными на право оказания услуг в области обеспечения единства измерений, в установленном действующим законодательством порядке.

4.2. К проведению поверки допускаются лица, допущенные к выполнению поверки по данному виду измерений, изучившие методику поверки и руководство по эксплуатации хроматографов, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке.

4.3 При выполнении операций поверки допускается участие оператора, обслуживающего хроматограф, который под контролем поверителя участвует в подготовке хроматографа к поверке в соответствии с п. 8 и при выполнении измерений по п. 10 настоящей методики поверки.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

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

Таблица 2 – Перечень средств поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 10 Определение метрологических характеристик	Стандартные образцы состава бензола в воздухе (или азоте) (массовая концентрация бензола: а) СО №1: от 0,2 до 0,5 мг/м ³ , б) СО №2: от 5 до 10 млн ⁻¹ ; относительная погрешность не более ± 20 %).	СО состава искусственной газовой смеси на основе бензола, метил- и этилбензола, диметилбензолов (БЛ-М-1) ГСО 10528-2014
п.8 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании)	Средства измерений температура окружающей среды в диапазоне измерений от +15 до +30 °С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне не более 90 %.	Прибор комбинированный Testo 622 (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений 53505-13)

5.2. Допускается использовать при поверке другие средства измерений и стандартные образцы утвержденного типа, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 2

5.3. Все средства измерений, используемые при поверке, должны быть поверены, а ГСО – иметь действующие паспорта.

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1. Требования безопасности должны соответствовать правилам и нормам, изложенным в руководстве по эксплуатации хроматографов газовых GC 866.

6.2. При проведении операций по поверке следует руководствоваться действующими на предприятии правилами и нормами, регламентированными инструкциями по безопасности труда для подразделений, где установлено поверяемое СИ.

7 Внешний осмотр средства измерений

7.1. При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- соответствие внешнего вида хроматографа описанию типа СИ;
- наличие знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа СИ;
- наличие маркировки, подтверждающей тип и идентифицирующей хроматограф;
- отсутствие на наружных поверхностях хроматографа повреждений и дефектов, влияющих на его работоспособность;
- отсутствие ослаблений элементов конструкции;
- надежность крепления соединительных элементов, кабелей.

7.2. В случае обнаружения дефектов, способных оказать влияние на безопасность проведения поверки и (или) на результаты поверки, они должны быть устранены до начала поверки.

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

8 Подготовка к поверке и опробование хроматографа

8.1. Для определения метрологических характеристик используют стандартные образцы- поверочные газовые смеси, указанные в таблице 2. Стандартный образец №1 используется для хроматографа, оснащенного накопительной ловушкой. Стандартный образец №2 используется для хроматографа, оснащенного пробоотборной петлей.

8.2. При подготовке к поверке проверить выполнение условий пунктов 3, 4, 5, 6 настоящей методики поверки и занести в протокол поверки условия проведения поверки (температура окружающей среды, относительная влажность воздуха).

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

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

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

9.2 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

- окно с номером версии ПО Vistachrom выводится на дисплей с помощью кнопки



находящейся в главном окне программы (рисунок 1). Окно с номером версии ПО показано на рисунке 2.

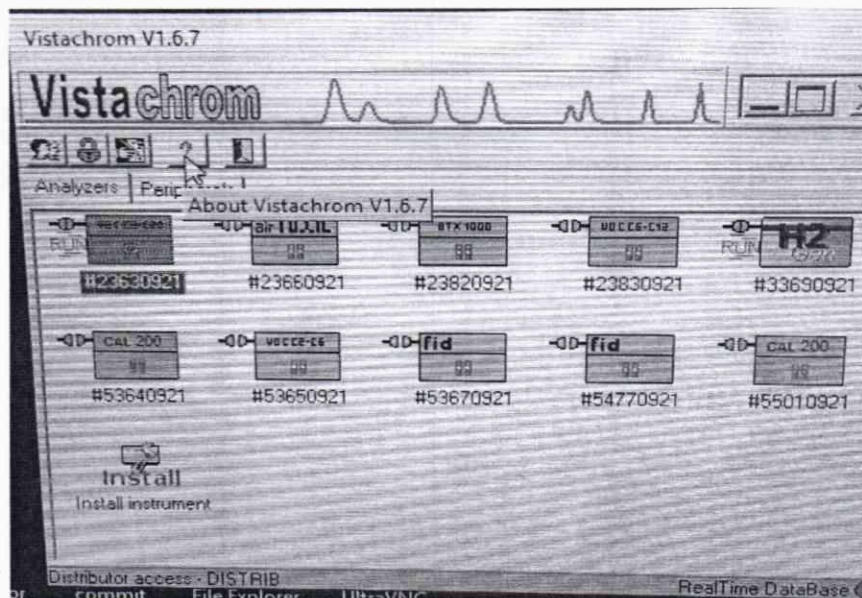


Рисунок 1 - Главное окно ПО Vistachrom

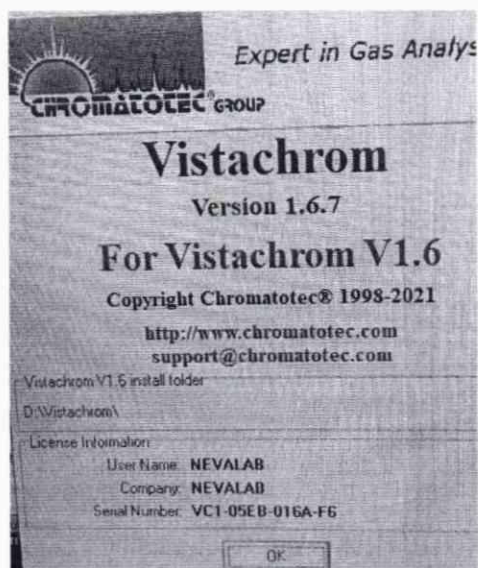


Рисунок 2 – Вид окна с версией ПО Vistachrom

9.2. Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 9, если версия ПО «Vistachrom» не ниже 1.6.

10 Определение метрологических характеристик хроматографа

10.1. К штуцеру «вход пробы» хроматографа подключают подачу газовой смеси согласно указаний, приведенных в п. 8.1.

10.2 Для выполнения измерений в ПО хроматографа загружают последовательность измерений «Роверка.СРТ» и запускают ее выполнение. Последовательность включает в себя съемку базовой линии в течение получаса и запись восьми хроматограмм, включающих пик бензола. Измерения проводят не менее, чем через один час после включения хроматографа,

10.3. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют по хроматограмме базовой линии (рисунок 3). Параметры измерений предустановлены в методе: постоянная

температура термостата колонок, постоянная скорость газа-носителя, постоянная температура детектора, без ввода пробы.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала ΔX принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с.

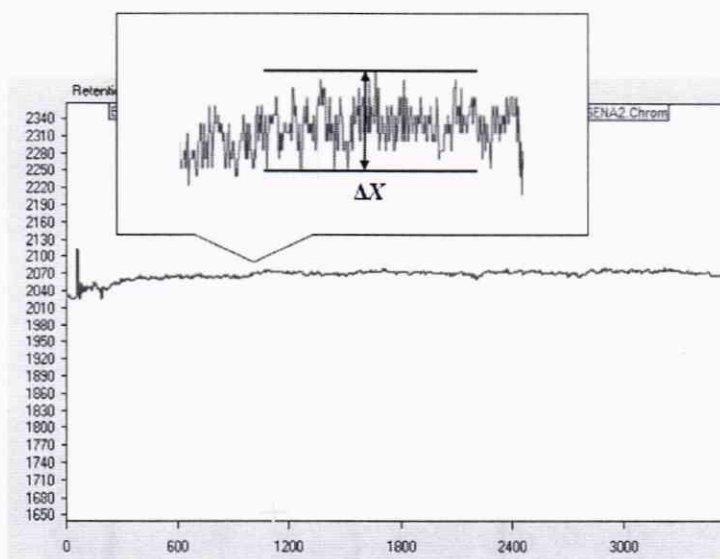


Рисунок 3 – Определение уровня флуктуационных шумов

10.4. Допускается совмещать определение предела детектирования с определением относительного СКО выходного сигнала.

10.5 После окончания измерений открывают программу обработки Peak Viewer (рис. 4), переходят на вкладку Quality Control (рис. 5), выбирают хроматограммы, на основании которых будет выполнен расчет статистических данных, нажимают кнопку выполнения расчета, после чего формируется таблица с данными расчета. При выборе хроматограмм для расчета не используются первая и вторая хроматограмма, так как они, как правило, содержат заниженные значения площадей пиков.

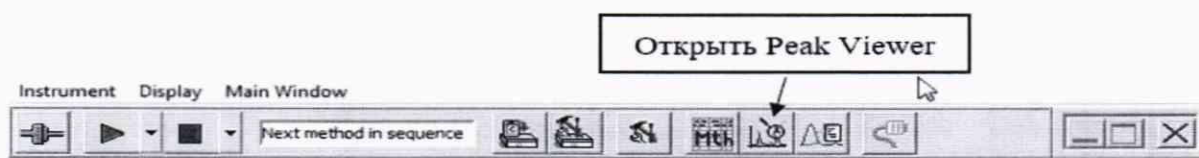


Рисунок 4 - Кнопка запуска программы обработки

Указать хроматограммы для обработки

Выполнить расчет

Вкладка Quality Control

Peak Viewer V1.6.7
File Display Help

#23630921

armoCAL #53640921 +/-11 On recalculated values

Rel. Standard: BENZENE Molar Volume: 24.04 dm³ R. time

Reference for zero method: PGS30A2_ Unit GC: ng

Use: Sampled volume from chromatogram file

Parameters	BENZENE	N-BUTANE	O-XYLENE	N-DECANE	BENZENE-S
PEAK AREA					
Minimum (au)	111702	..	133
Maximum (au)	112471	..	133
Measurement number	10	0	1	0	0
Average (au)	111892	..	133
Std. deviation (au)	222.57	..	0.00
Rel. std. deviation (%)	0.20	..	0.00
SAMPLING VOLUME					
Minimum (ml)	81.688	..	81.703
Maximum (ml)	81.713	..	81.703
Measurement number	10	0	1	0	0
Average (ml)	81.702	..	81.703
Std. deviation (ml)	0.01	..	0.00
Rel. std. deviation (%)	0.01	..	0.00
SAMPLED WEIGHT					
Std. Comp. Concentration (ppm)	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03

Среднее значение площади пика

Относительное СКО площади пика

Среднее значение объема пробы

Peak Viewer V1.6.7
File Display Help

#23630921

armoCAL #53640921 +/-11 On recalculated values

Rel. Standard: BENZENE Molar Volume: 24.04 dm³ R. time

Reference for zero method: PGS30A2_ Unit GC: ng

Use: Sampled volume from chromatogram file

Parameters	BENZENE	N-BUTANE	O-XYLENE	N-DECANE	BENZENE-S
Std. deviation (ml)	0.01	..	0.00
Rel. std. deviation (%)	0.01	..	0.00
SAMPLED WEIGHT					
Std. Comp. Concentration (ppm)	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03
Comp. Molecular Weight (a.m.u)	78.11	58.12	106.17	142.28	78.11
Sampled mass (ng)	6.621	..	6.365
Base sensitivity	16900.520	..	20.948
Experimental factor	1.000	..	806.802
RETENTION TIME					
Minimum (s)	244.1	..	742.2
Maximum (s)	246.1	..	742.2
Measurement number	10	0	1	0	0
Average (s)	244.9	..	742.2
Standard deviation (s)	0.527	..	0.000
Rel. Std. deviation (%)	0.22	..	0.00

Среднее значение времени удерживания бензола

Относительное СКО времени удерживания бензола

Рисунок 5 - Вкладка Quality Control

Из таблицы, указанной выше, извлекают следующие данные (см. рис. 5):

- ✓ среднее значение площади пика бензола;
- ✓ относительное СКО площади пика бензола;
- ✓ среднее значение объема вводимой пробы;
- ✓ среднее значение времени удерживания бензола;
- ✓ относительное СКО времени удерживания бензола.

Среднее значение объема пробы для хроматографа, оснащенного пробоотборной петлей, равно объему петли, который указан в технической документации хроматографа и в установках метода анализа.

Среднее значение объема пробы для хроматографа, оснащенного накопительной ловушкой, рассчитывается программой обработки на основании значений скорости потока, фиксируемой встроенным цифровым расходомером газа, и времени отбора пробы, установленного в методе анализа. Фиксируемое значение скорости потока отображается онлайн на панели управления хроматографом в течение цикла отбора пробы, рис. 6.

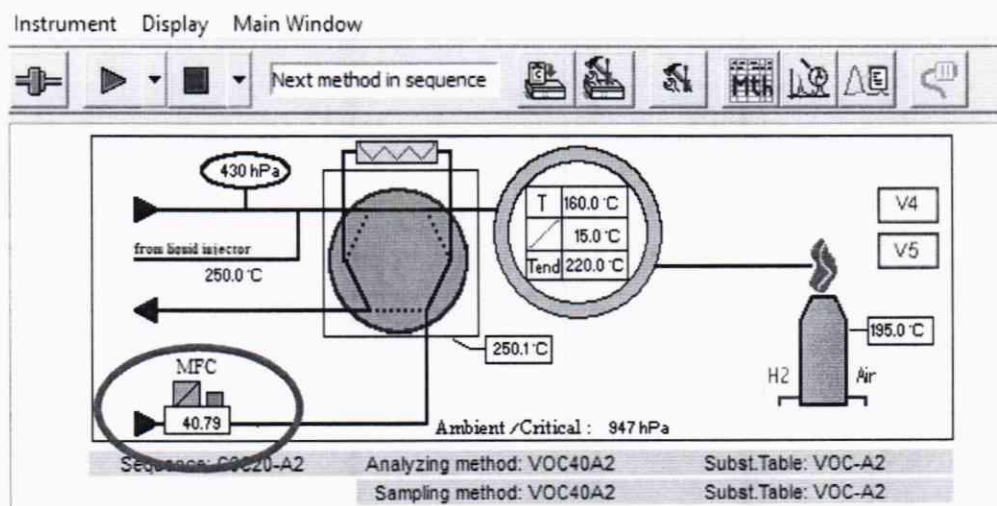


Рисунок 6 – Скорость потока отбора пробы

10.6. Предел детектирования C_{min} (г/с) рассчитывают по формуле 1:

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

где: \bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, (у.е.)·с;

Δ_x – уровень флуктуационных шумов, (у.е.);

G – масса контрольного компонента, г.

Массу контрольного компонента G определяют:

- ✓ по формуле 2, если содержание контрольного компонента в ПГС выражено в %:

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

- ✓ по формуле 3, если содержание контрольного компонента в ПГС выражено в мг/м³:

$$G = 10^{-9} \cdot V_2 \cdot C_{2M} \cdot k_1 / (K_s + 1) \quad (3)$$

где: V_2 - объем вводимой пробы, см³;

P - атмосферное давление, Па;

M – молекулярная масса контрольного компонента ($M=78$ г/моль для бензола);

C_2 - объемная доля контрольного компонента в ПГС, %;

C_{2M} - массовая доля контрольного компонента в ПГС, мг/м³;

k_f – коэффициент, учитывающий содержание углерода в бензоле: для детектора ПИД равен 0,923; для детектора ФИД равен 1;

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 хроматограф (ratio), $K_s=0$, если проба подается без деления потока.

10.7. Определение относительного СКО параметров выходного сигнала

10.8. Относительное СКО параметров выходного сигнала (время удерживания и площадь пиков) вычисляется ПО хроматографа при выполнении операций, указанных в п.10.2-10.5 и выводится в таблицы с результатами измерений, указанные в п. 10.5.

10.9 Возможно провести расчет относительного СКО (выраженного в процентах) с помощью электронных таблиц (например, Excel или др.) или вручную по формулам:

- относительного СКО площади пика (σ_s):

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

- относительного СКО времени удерживания (σ_t):

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

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

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

n – число измерений, $n \geq 6$.

10.10. Определение относительного изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы.

Через 48 часов после определения относительного СКО выходных сигналов проводят повторную серию из двух измерений. Относительное изменение выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа (δ , %) рассчитывают по формуле 6:

$$\delta(\%) = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}|}{\bar{X}} \times 100, \quad (6)$$

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) во второй серии

11 Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

11.1. Хроматограф соответствует метрологическим требованиям, указанным в его описании типа и результаты поверки считаются положительными, если выполняются условия, указанные в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Предельные допускаемые значения предела детектирования

Детектор	Предел детектирования, г/с, не более
ПИД	$3,0 \cdot 10^{-12}$
ФИД	$1,0 \cdot 10^{-12}$

Таблица 4 – Предельные допускаемые значения ОСКО параметров выходного сигнала и относительного изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы

Относительное СКО выходного сигнала (при ручном и автоматическом дозировании), %, не более:	Значение
-по площади пика: - ПИД - ФИД	2,0 2,0
-по времени удерживания: - ПИД - ФИД	1,0 1,0
Относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 48 ч непрерывной работы, %, не более: - ПИД - ФИД	8,0 8,0

12 Оформление результатов поверки

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

12.2. Сведения о результатах поверки СИ передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации.

12.3. При положительных результатах поверки по заявлению заказчика оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие хроматографа обязательным требованиям к средствам измерений в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации, к которому прилагают протокол поверки. Нанесение знака поверки на хроматограф не предусмотрено.

12.4. При отрицательных результатах поверки хроматограф к применению не допускают, по заявлению заказчика выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.