

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель
генерального директора –
заместитель по научной работе
ФГУП «ВНИИФТРИ»



А.Н. Цицунов

«19» июля 2017 г.

**ИНСТРУКЦИЯ
ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ МАЭСТРО ГХ
Методика поверки
МП-671-1743-2017**

р.п. Менделеево,
2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Операции поверки	3
2	Средства поверки	3
3	Требования безопасности	4
4	Условия поверки	4
5	Требования к квалификации поверителей	5
6	Подготовка к поверке	5
7	Проведение поверки	5
8	Оформление результатов поверки	11
	Приложение А Приготовление контрольных смесей	12
	Приложение Б Протокол поверки	14

Введение

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые лабораторные МАЭСТРО ГХ, изготавливаемых фирмой ООО "ИНТЕРЛАБ", г. Москва, (далее – хроматографы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – один год.

1 Операции поверки

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методических указаний
Внешний осмотр	7.1
Опробование	7.2
Определение метрологических характеристик:	7.3
– определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	7.3.1
– определение предела детектирования и соотношения сигнал/шум для масс-селективного детектора	7.3.2 – 7.3.3
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов	7.3.4
– определение относительного изменения выходных сигналов за 8 часов непрерывной работы	7.3.5

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки должны применяться средства измерений, реактивы и оборудование, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование	ГОСТ, ТУ, ГСО
7.3.2	Гексадекан	ГСО 7289-96 состава гексадекана
7.3.2	Пропан	ГСО 10262-2013 состава пропана в гелии
7.3.2	Фенитроцион	ГСО 7415-97 состава пестицида фенитроциона
7.3.2	Сероводород	ГСО 10328-2013 состава газовой смеси сероводорода в азоте
7.3.2	Линдан	ГСО 8890-2007 состава линдана
7.3.3	Гексахлорбензол	ГСО 9106-2008 состава гексахлорбензола

Продолжение таблицы 2

7.3.3	Колонка НР-5 (5% фенилметилсиликон) 30 м/0,32 м /0,25 мкм	–
7	Секундомер электронный Интеграл С-01	ГОСТ 23350-98
Приложение А	Пипетка 1-1-2-1	ГОСТ 29227-91
Приложение А	Колба мерная 2-100-2	ГОСТ 1770-91
Приложение А	Весы электронные ВСЛ-200/0,1А класс точности специальный	ГОСТ 24104-01
Приложение А	Азот газообразный технический	ГОСТ 9293-74
Приложение А	Гелий газообразный	ТУ 51-940-80
Приложение А	Газообразный аргон	ГОСТ 10157-79
Приложение А	Водород технический марки А	ГОСТ 3022-80
Приложение А	Воздух класса загрязненности I	ГОСТ 17433-80
Приложение А	н-Гексан	ТУ 6-09 3375-78
Приложение А	Изооктан	ТУ 6-09-921-76

2.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в РФ, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов МАЭСТРО ГХ с требуемой точностью. Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартные образцы – действующие паспорта.

3 Требования безопасности

3.1 Требования безопасности при поверке должны соответствовать требованиям, изложенным в настоящей методике поверки, паспорте (ПС) на хроматограф, а также в эксплуатационной документации на поверочное оборудование и средства измерений.

3.2 При работе с хроматографами необходимо выполнять общие правила работы с электрическими установками до 1000 В, требования безопасности, предусмотренные ГОСТ Р 12.1.019-2009, ГОСТ 12.3.002-2014, ГОСТ 12.1.004-91, ГОСТ 12.1.007-76.

3.3 Лица, допускаемые к работе, должны иметь соответствующую техническую квалификацию и подготовку, ежегодно проходить проверку знаний техники безопасности.

3.4 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих хроматограф (под контролем поверителя).

4 Условия поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 10 до 35;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7;
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80;
- напряжение питания сети, В от 198 до 242.

4.2 Режимные параметры хроматографа отображаются и контролируются программным обеспечением:

- температура термостата испарителя, °С 300
- температура интерфейса МСД, °С 250
- температура источника ионов МСД, °С 230
- температура квадруполя МСД, °С 150
- режим программирования температуры термостата колонок:
 - 90 °С, мин 3
 - конечная температура 230 °С, мин 0
- скорость нагрева, °С/мин 10
- расход газа-носителя (гелия) в режиме постоянного потока, мл/мин 1,0

5 Требования к квалификации поверителя

5.1 К проведению поверки допускаются лица с высшим или среднетехническим образованием, имеющие опыт работы с хроматографами газовыми с различными типами детекторов и изучившие руководство по эксплуатации (РЭ) и методику поверки хроматографа.

6 Подготовка к поверке

6.1 Подготовительные работы следует выполнять в соответствии с руководством по эксплуатации (РЭ) хроматографа.

6.2 Перед проведением поверки готовят контрольные смеси (таблица 3), назначение и содержание анализируемых компонентов которых приведены в таблице 2.

6.3 Методика приготовления контрольных смесей приведена в приложении А.

Таблица 3 – Контрольные смеси

Тип детектора	Наименование смеси	Содержание анализируемого компонента
ДТП	Пропан в гелии	от 0,19 до 3,3 объемная доля, %
	Гексадекан в н-гексане	$(от\ 0,22\ до\ 0,39) \cdot 10^{-3}\ мг/см^3$
ПИД	Пропан в гелии	от 0,19 до 3,3 объемная доля, %
	Гексадекан в н-гексане	$(от\ 0,22\ до\ 0,39) \cdot 10^{-4}\ мг/см^3$
ТИД	Фенитроцион в изооктане	$(от\ 1,5\ до\ 2,0) \cdot 10^{-3}\ мг/см^3$
ЭЗД	Линдан в изооктане	$(3,3-5,0) \cdot 10^{-5}\ мг/см^3$
ПФД	Фенитроцион в изооктане	$(от\ 1,5\ до\ 2,0) \cdot 10^{-3}\ мг/см^3$
	Сероводород в азоте	от 2 до 10 млн ⁻¹
МСД	Гексахлорбензол в изооктане	0,01 мкг/см ³

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

7.1.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

7.1.2 Оборудование имеющее дефекты, бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.2 Опробование

7.2.1 Запустить программу управления прибором, дождаться завершения операции по автоматическому тестированию. Результат автотестирования должен быть положительный.

7.2.2 Проверка идентификационных данных программного обеспечения проводится в соответствии с процедурой, приведенной РЭ

7.2.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения. Определение осуществляется для одной из управляющих программ (Clarity, Маэстро).

7.2.3.1 Для программы Clarity: в главном окне программы Clarity в строке команд

щелкнуть мышью на команду «Помощь». В открытом окне щелкнуть по строке «О программном продукте», в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана приведена на рисунке 1.

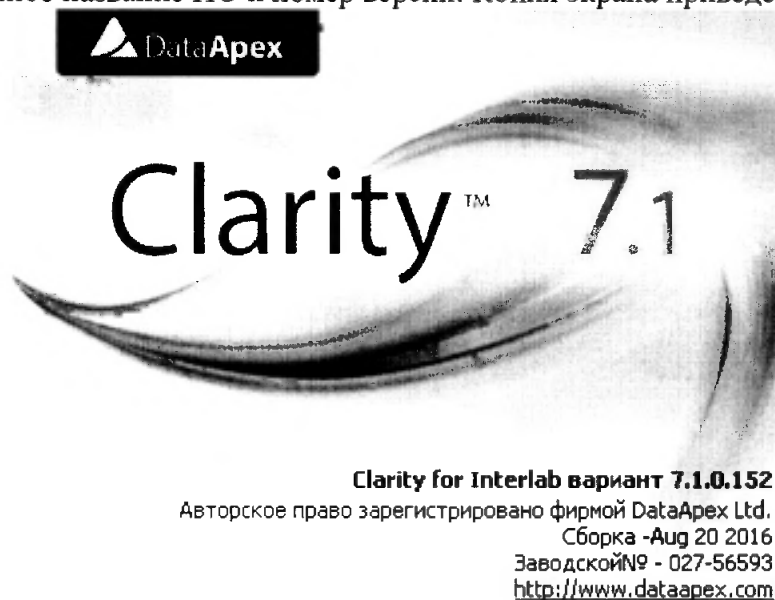


Рис.1 Окно с идентификационными данными программы Clarity

7.2.3.2 Для программы Маэстро (содержит разделы Маэстро Аналитик и Маэстро Оператор): в главном окне программы Маэстро, строке команд щелкнуть мышью на команду «Справка». В открывшемся окне щелкнуть мышью «О программе», в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копии экранов приведены на рисунках 2 и 3.



Рис.2 Окно с идентификационными данными программы Маэстро (Маэстро Оператор)



Рис.3 Окно с идентификационными данными программы Маэстро (Маэстро Аналитик)

7.2.4 Результаты поверки считать положительными, если версия автономного ПО Clarity – 7.1 и выше, ПО Маэстро (Маэстро Оператор и Маэстро Аналитик) – 1.0 и выше.

7.3. Определение метрологических характеристик

7.3.1 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на режим. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX) принимают равным амплитуде (h) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

7.3.1.1 Нулевой сигнал регистрируют в течение интервала времени не менее 1 мин при минимальном значении коэффициента деления выходного сигнала хроматографа.

7.3.1.2 Результаты поверки считать положительными, если значения уровня флуктуационных шумов не превышают значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4 – Уровень флуктуационных шумов

Детектор	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более
ДТП	$5,0 \cdot 10^{-6} В$
ПВД	$1,0 \cdot 10^{-13} А$
ЭЗД	0,2 Гц
ТИД	$5,0 \cdot 10^{-14} А$
ПФД	$0,75 \cdot 10^{-9} А$
МСД	-

7.3.2 Определение предела детектирования

Определение предела детектирования ПВД, ТИД, ЭЗД, ДТП, ПФД выполняют при дозировании соответствующей контрольной смеси (таблица 3). Предел детектирования для ПВД, ТИД, ПФД и ЭЗД рассчитывают по зависимости (1) – (4):

а) для ПИД в г/с по формуле (1):

$$C_{\min} = 0.85 \cdot \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S} \quad (1)$$

б) для ЭЗД в г/с по формуле (2):

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

в) для ПФД, ТИД (по фосфору или сере в фенитротиионе) в г/с по формуле (3):

$$C_{\min} = 0.12 \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S} \quad (3)$$

г) для ДТП в г/см³ по формуле (4):

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

где

Δ_x – уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика);

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

0,85 – коэффициент, учитывающий содержание углерода в гексадекане;

0,12 – коэффициент, учитывающий содержание серы (или фосфора) в фенитротиионе;

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 (5):

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

где: C_k – массовая концентрация контрольного вещества в смеси, г/см³;

V – объем введенной контрольной смеси, см³.

е) при использовании газовой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле (6):

$$G = V_r \frac{0.01 \cdot P \cdot M \cdot C_r \cdot C_0}{R \cdot (t + 273)} \quad (6)$$

где V_r – объем газовой пробы, см³;

P – давление в дозе, 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, $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – температура крана-дозатора, °С;

$C_0=0,941$ (для сероводорода);

$C_0=1$ (для пропана).

7.3.2.1 Результаты поверки считать положительными, если полученные значения не превышают значений:

для ПИД	$1 \cdot 10^{-13}$ г(C)/с в пересчете на содержание углерода;
для ТИД	$2 \cdot 10^{-13}$ г(P)/с в пересчете на содержание фосфора;
для ЭЗД	$2 \cdot 10^{-14}$ г/с по линдану;
для ПФД	$4.5 \cdot 10^{-14}$ г(P)/с по фосфору,
	$3.0 \cdot 10^{-12}$ г(S)/с по сере;
для ДТП	$8.0 \cdot 10^{-10}$ г/с (для жидкой пробы);
для ДТП	$8.0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ (для газовой пробы).

7.3.3 Определение соотношения сигнал/шум для МСД выполняют при дозировании соответствующей контрольной смеси (таблица 5).

7.3.3.1 Определение соотношения сигнал/шум МСД проводится не менее чем после 8 часов после включения и проведения автоматической настройки МСД. Перед проведением измерений необходимо провести кондиционирование капиллярной хроматографической колонки в соответствии с инструкцией по эксплуатации МСД. Сбор данных для расчета соотношения сигнал/шум проводят в ходе последовательных вводов контрольного раствора. Число вводов контрольного раствора должно быть не менее 5 раз. Перед началом введения контрольного раствора проводят автоматическую настройку МСД. Количество вводимого контрольного раствора 1 мм³. При регистрации сигнала МСД используют режим сбора данных по выбранным ионам. Соотношение сигнал/шум определяют с помощью системы обработки данных. Ввод пробы осуществлять в режиме «без деления потока» методом пульсирующего ввода. Температура испарителя 300 °С, температура интерфейса МСД 250 °С, температура источника ионов МСД 230 °С, температура квадруполя МСД 150 °С. Режим программирования температуры термостата колонок: 90 °С – 3 мин, конечная температура 230 °С – 1 мин, скорость нагрева 10 °С/мин. Расход газа-носителя (гелия) 1,0 мл/мин в режиме постоянного потока. Использовать хроматографическую колонку (5 % фенилметилсиликон) 30 м/0,25 мм/0,25 мкм.

7.3.3.2 Результаты поверки считать положительными, если среднее значение соотношения сигнал/шум из пяти измерений соответствует критериям, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – Допустимое значение соотношения сигнал/шум

Контрольное вещество	Массовая концентрация контрольного вещества	Соотношение сигнал/шум, не менее
Гексахлорбензол в изооктане	0,01 мкг/см ³	150:1 (по m/z 283.8)

7.3.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, используя контрольные смеси таблицы 3. Условия выполнения измерений должны соответствовать п. 3.1.

7.3.4.1 Соответствующую контрольную смесь (таблица 3) вводят в хроматограф не менее 10 раз, измеряют значения выходных сигналов и вычисляют среднее арифметическое значение выходных сигналов (\bar{X}).

7.3.4.2 Относительное среднее квадратическое отклонение выходных сигналов (%) рассчитывают по формуле (7):

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}, \quad (7)$$

где: X_i – значение параметра выходного сигнала (по площадям пиков и времени удерживания).

7.3.4.3 Результаты поверки считать положительными, если значения относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов (по площадям пиков и времени удерживания), не превышают значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6 – Допустимые значения относительного среднего квадратического отклонения выходных сигнала

Типы детекторов	При автоматическом дозировании		При ручном дозировании	
	по площадям пиков, %	по времени удерживания, %	по площадям пиков, %	по времени удерживания, %
ДТП	2	0,02	3	0,1
ПФД	6	0,30	8	0,4
ПИД	2	0,02	3	0,1
ТИД	3	0,04	5	0,2
ЭЗД	3	0,07	5	0,3
МСД	4	0,08	6	0,1

7.3.5 Определение относительного изменения выходных сигналов за 8 часов непрерывной работы.

7.3.5.1 Условия измерения аналогичны, описанным в п.3.1. Проводят операции, описанные в п. 7.3.4.1. Через 8 часов непрерывной работы повторяют измерения по п. 7.3.4.1.

7.3.5.2 Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (8):

$$\delta_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

7.3.5.3 Результаты поверки считать положительными, если значения относительного изменения выходных сигналов (по площадям пиков) не превышают значений:

для ДТП	3 %
для ПФД	10 %
для ПИД	3 %
для ТИД	5 %
для ЭЗД	5%
для МСД	5%

8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки хроматографа заносят в протокол (Приложение Б).

8.2 При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленного образца в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815 от 02.07.2015. При этом знак поверки в виде наклейки наносится на свидетельство о поверке.

8.3 При отрицательных результатах поверки выдается извещение о непригодности с указанием причины непригодности в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815 от 02.07.2015.

Начальник НИО-6
ФГУП «ВНИИФТРИ»



В. И. Добровольский

Начальник лаборатории 671
ФГУП «ВНИИФТРИ»



А.А. Стахеев

Приложение А

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Настоящая инструкция устанавливает методику приготовления контрольных смесей, предназначенных для определения метрологических характеристик хроматографа.

Диапазон содержания контрольного компонента – от $3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ мг/см³. Относительная погрешность массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ.

1.1 Контрольные вещества:

ПВД	ГСО 7289–96 состава гексадекана,
ДТП	ГСО 7289–96 состава гексадекана, ГСО 10262-2013 состава пропана в гелии,
ТИД	ГСО 7415-97 состава пестицида фенитротиона,
ЭЗД	ГСО 8890-2007 состава линдана
МСД	ГСО 9106-2008 состава гексахлорбензола

1.2 Азот газообразный технический по ГОСТ 9293-74.

1.3 Гелий газообразный по ТУ 51-940-80.

1.4 Газообразный аргон ГОСТ 10157-79.

1.5 Водород технический марки А по ГОСТ 3022-80.

1.6 Воздух класс загрязненности I по ГОСТ 17433-80.

1.7 н-Гексан ТУ 6-09 3375-78.

1.8 Изоктан по ТУ 6-09-921-76.

1.9 Пипетка 1-1-2-1 ГОСТ 29227-91.

1.10 Колба мерная 2-100-2 ГОСТ 1770-91.

1.11 Весы электронные ВСЛ-200/0,1А класс точности специальный по ГОСТ 24104-01

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ.

2.1 Контрольные смеси с содержанием контрольного компонента менее $2 \cdot 10^{-3}$ мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам (А1), (А2), (А3):

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100}, \quad (A1)$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100}, \quad (A2)$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100}, \quad (A3)$$

где n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией, C_0 ; V_1, V_2, V_n – аликвотная доля раствора с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, мг/см^3 .

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

2.3 В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят аликвотную долю разбавляемого раствора пипеткой объемом 1 см^3 , доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см^3 и тщательно перемешивают.

3 ХРАНЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ.

3.1 Контрольную смесь хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до $8 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней, смеси меньших концентраций хранению не подлежат.

Приложение Б

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

1 Тип СИ: _____

Принадлежит: _____

Наименование поверяемого прибора _____

Дата изготовления (ввода в эксплуатацию или ремонта) _____

Изготовитель (или ремонтное предприятие) _____

Зав. № детектора (по паспорту): _____

Вид поверки: _____

Дата поверки: _____

Место проведения поверки: _____

2 Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____

атмосферное давление _____ кПа

относительная влажность _____ %

напряжение сети _____ В

частота сети _____ Гц

3 Документ, по которому проведена поверка:

4 Средства поверки:

5 Результаты поверки

Наименование параметра	Допускаемое значение параметра	Установленное значение параметра по результатам поверки	Заключение о пригодности прибора по поверяемым параметрам
Проведение внешнего осмотра			
Опробование			
– версия программного обеспечения			
Определение метрологических характеристик:			
– определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала			
– определение предела детектирования и соотношения сигнал/шум для масс-селективного детектора			
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов			
– определение относительного изменения выходных сигналов за 8 часов непрерывной работы			

Определение метрологических характеристик при автоматическом дозировании.

5.1 Определение сигнал/шум для МСД

№ измерения	Измеренное значение соотношения сигнал/шум для МСД	Среднее значение	По паспорту
1			150:1
2			
3			
4			
5			

5.2 Определение уровня флуктуационных шумов для детекторов: ПИД, ДТЦ, ПФД, ЭЗД, ТИД.

Тип детектора	Значение уровня шумов, единица измерения	
	по паспорту	действительное

5.3 Определение относительного СКО выходного сигнала

№ измерения	Время удерживания (t), мин	Площадь пика (S), у.е.
1		
2		
3		
4		
6		
7		
8		
9		
10		

Результаты определения ОСКО выходного сигнала (по площадям пиков)

Допустимое значение, %, не более	Результат определения значения, %

Результаты определения ОСКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допустимое значение, %, не более	Результат определения значения, %

5.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы.

№ измерения	Время удерживания (t), мин	Площадь пика (S), у.е.
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

Результаты определения относительного изменения выходного сигнала за 8 часов по площадям пиков

Допустимое значение, %, не более	Результат определения значения, %

Заключение: Метрологические характеристики соответствуют (не соответствуют) установленным требованиям, _____ зав. № _____ годен (не годен) к эксплуатации в качестве рабочего средства измерения.

На основании результатов поверки выдано свидетельство (извещение о непригодности) № _____

Поверитель _____

Дата поверки _____