

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

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»

К.В. Гоголинский

М. п. «21» декабря 2016 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

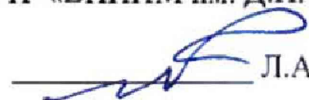
Комплексы хроматографические

«Гелий-Микро 6.0»


Методика поверки

МП-242-2022-2016

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

 Л.А. Конопелько

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

 М.А. Мешалкин

г. Санкт-Петербург

2016

Настоящая методика поверки распространяется на комплексы хроматографические «Гелий-микро 6.0» (далее — комплексы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки (до ввода в эксплуатацию или после ремонта) и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками 1 год.

1. Операции поверки

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

Таблица 1- Операции поверки

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			При первичной поверке	При периодической поверке
1.	Подготовка к поверке	5	да	да
2.	Внешний осмотр	6.1	да	да
3.	Опробование	6.2	да	да
4.	Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.3	да	да
5.	Определение метрологических характеристик	6.4	да	да

2. Средства поверки

Таблица 2 – Средства поверки

№ п/п	Номер пункта МП	Наименование, тип, марка эталонного средства измерений или вспомогательного средства поверки.	ГОСТ, ТУ, номер в Федеральном информационном фонде по ОЕИ или основные технические и (или) метрологические характеристики
1.	4	Термогигрометр любого типа, зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по ОЕИ.	Диапазон измерений отн. влажности от 10 до 100 %; абсл. погрешность не более 3,0 %. Диапазон измерений температуры не уже чем от +10 до +40 °С; абсл. погрешность не более 0,5 °С.
2.	4	Барометр-анероид М-98	ТУ 25-11-1316-76.
3.	6.2 6.4	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2)	ГСО 10532-2014. (метрологические характеристики приведены в таблице 4)
4.	6.2 6.4.	Генератор газовых смесей ГГС-03-03	№ 62151-15

При проведении поверки допускается использовать другие не уступающие по метрологическим характеристикам стандартные образцы, генератор газовых смесей и средства измерений.

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).

В случае, если комплекс используется для определения не всех заявленных примесей, то допускается поверка по ограниченному количеству компонентов на основании письменного заявления владельца СИ, оформленного в произвольной форме, с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

Таблица 3 - Метрологические характеристики поверочной газовой смеси ГСО 10532-2014

Аттестуемая характеристика	Номинальное значение аттестуемой характеристики, млн ⁻¹	Пределы допускаемого относительного отклонения, %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, млн ⁻¹
Объемная доля неона (Ne), млн ⁻¹	15	± 20	± 1,0
Объемная доля водорода (H ₂), млн ⁻¹	5	± 20	± 0,5
Объемная доля кислорода (O ₂), млн ⁻¹	10	± 20	± 0,5
Объемная доля аргона (Ar), млн ⁻¹	5	± 20	± 0,5
Объемная доля азота (N ₂), млн ⁻¹	45	± 20	± 3
Объемная доля оксида углерода (CO), млн ⁻¹	5	± 20	± 0,5
Объемная доля метана (CH ₄), млн ⁻¹	10	± 20	± 0,5
Объемная доля диоксида углерода (CO ₂), млн ⁻¹	5	± 20	± 0,5
Гелий	Остальное		

Для проведения поверки ГСО 10532-2014 разбавляется гелием марки 7.0 для получения следующего состава (Таблица 4)

Таблица 4 - Метрологические характеристики разбавленной газовой смеси

Смесь	компонентный состав	объемная доля компонента, млн ⁻¹ (*)	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, (%)*
Поверочная	Ne	0,120	6,0
	H ₂	0,040	8,0
	O ₂	0,080	5,4
	Ar	0,040	9,4
	N ₂	0,360	5,4
	CH ₄	0,080	5,4
	CO	0,040	8,3
	CO ₂	0,040	8,3
	Гелий	остальное	

Разбавление производится с использованием генератора газовых смесей ГГС-03-03 со следующими параметрами установок расхода газов:

1-й канал (гелий) 900 мл/мин
2-й канал (гелий) 92 мл/мин

3-й канал (смесь)

8 мл/мин.

Примечание:

**1) – Пределы допускаемой абсолютной погрешности на содержание компонентов в поверочной смеси, приготовляемой методом динамического разбавления соответствуют допускаемой абсолютной погрешности на приготовление исходной разбавляемой смеси (см. таблицу 3).*

3. Требования к квалификации поверителей

3.1. К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и детекторов (далее - РЭ), имеющие навыки работы с комплексом и имеющие удостоверение поверителя. Для снятия данных по методике поверки допускается участие операторов, обслуживающих комплекс (под контролем поверителя).

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +15 до +30 °С.
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25 °С) не более 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:

- поверяемые комплексы должны быть подготовлены к работе в соответствии с РЭ на них.

- перед выполнением измерений комплекс «Гелий-микро 6.0» должен находиться во включенном состоянии не менее 2-х суток, или 1-х суток при условии сохранения наличия расхода гелия 6.0, пропущенного через геттерную печь, на поддуве в оба канала ПЭД при выключенном электропитании двухканального плазменно-эмиссионного детектора.

5.2. Условия проведения анализа.

5.2.1 Определение пределов детектирования, ОСКО выходного сигнала и относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 6 часов непрерывной работы комплекса для Ne, H₂, O₂+Ar, N₂, CH₄ и CO проводят при следующих режимах работы:

длина аналитической колонки	- 1,5 м;
внутренний диаметр	- 0,003 м;
сорбент	- молекулярные сита 5А, фракция 0,2-0,25 мм;
длина накопительной колонки	- 0,22 м;
внутренний диаметр	- 0,006 м;
сорбент	- молекулярные сита 5А, фракция 40/60 меш.;
температура аналитической колонки	- 85°С;
температура накопительной колонки:	(-196 °С) - при накоплении, (160 °С) - при десорбции;
расход газа-носителя гелия	- 40 см ³ /мин;
суммарный расход анализируемого газа через накопительные колонки	- (300±100) см ³ /мин;
объем накопления	- 400 мл;
детектор	- ПЭД;
газ-носитель	- гелий марки «6.0» по ТУ 0271-001-45905715-02

5.2.2 Определение пределов детектирования, ОСКО выходного сигнала и относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 6 часов непрерывной работы комплекса для CO₂ проводят при следующих режимах работы:

Режим аналогичен п.5.2.1 за исключением следующих параметров:

длина аналитической колонки	- 1,5 м;
внутренний диаметр	- 0,003 м;
сорбент	- Рогарак N, фракция 0,15-0,18 мм;
длина накопительной колонки	- 0,20 см;
внутренний диаметр	- 0,0021 см;
сорбент	- (набивка – стекловолокно 1 см по длине колонки в нижней части).

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- отсутствие механических повреждений корпуса, блоков, механизмов,
- целостность показывающих приборов;
- к комплексу должны быть подведены газы надлежащей чистоты.

6.2. Опробование

6.2.1. Включить питание комплекса и на компьютере запустить программу управления.

Комплекс считается прошедшим поверку по п. 6.2.1, если на экране появляется стартовое окно программы управления и нет сообщений об ошибках.

6.2.2 **Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейфа нулевого сигнала.**

6.2.2.1 Дрейф и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода нулевой линии на стационарный режим. Далее в течение одного часа прописывают нулевую линию по всем каналам сбора хроматографической информации. Для этого в панели ПО «Анализатор» нажать «Сбор», «Настройки сбора», «События сбора» и в открывшемся окне на всех каналах сбора временно установить «Конец сбора» 60 мин., а «Цикл сбора» - 60 мин. 05 с.

6.2.2.2. Для определения уровня флуктуационных шумов проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут и принимают его равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. При этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают. Для определения уровня флуктуационных шумов на панели ПО «Анализатор» производят развертку хроматограммы по двум осям до получения необходимой картины шумов и, при нажатой клавише «Ctrl» клавиатуры с помощью «мышки» при нажатой левой клавише очерчивают прямоугольник вокруг шумовой картины на интервале 20 с. Считывают значение «dH» в мВ в нижней части панели ПО «Анализатор».

6.2.2.3 За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение средней линии нулевого сигнала в течение 60 минут. Операции, производимые в панели ПО «Анализатор» аналогичны предыдущим.

6.2.2.4. Дрейф и шум не должны превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5-Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала

Детектор	Дрейф нулевого сигнала, мВ/ч, не более	Уровень флуктуационных шумов, мВ, не более
Канал сбора ПЭД2	2,0	0,7
Каналы сбора DD1,DD4,DD5	30,0	10,0

6.2.3 Определение предела детектирования.

6.2.3.1. Через криоконцентратор в режиме концентрирования с расходом (300±70) мл/мин. пропускается 400 мл газовой смеси, состав которой приведен в таблице 3.

После завершения процесса концентрирования накопленные примеси сдуваются с концентрационных колонок в хроматограф, где происходит их разделение и детектирование.

6.2.3.2. Уровень шума, необходимый для расчета предела обнаружения, взять из данных, полученных при выполнении п.6.2.2.

6.2.3.3. По каждому из определяемых компонентов измеряется выходной сигнал – высота пика (Н) на хроматограмме. Для этого при нажатой клавише «Ctrl» клавиатуры с помощью «мышки» при нажатой левой клавише очерчивают прямоугольник вокруг пика каждого компонента. Считывают значение «dH» в мВ в нижней части панели ПО «Анализатор».

6.2.3.4. Вычисляют предел детектирования в млн^{-1} по формуле:

$$C_{\min} = 2 \times \Delta_x \times C / H \quad (1)$$

где:

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

C – концентрация введенного компонента, млн^{-1}

H – высота пика, мВ.

6.2.3.5 Найденные значения C_{\min} не должны превышать значений пределов детектирования, указанных в таблице 6.

Таблица 6 – Метрологические характеристики комплекса

Наименование определяемого компонента	Предел детектирования, млн^{-1} , не более	ОСКО выходного сигнала (площади пиков)*, %, не более, при n=5	Относительное изменение выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы, %, не более, при n=5
Неон	0,02	5,0	4,0
Водород	0,003	5,0	4,0
Метан	0,002	5,0	4,0
Оксид углерода	0,01	6,0	4,0
Диоксид углерода	0,01	6,0	4,0
Азот	0,01	5,0	4,0
Кислород + Аргон	0,01	5,0	4,0

6.3. Проверка соответствия программного обеспечения

6.3.1. При проверке соответствия определяется номер версии программного обеспечения.

6.3.1.1. Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде «Справка»;
затем в открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «О программе», в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии.
Копия экрана приведена на рисунке 1.

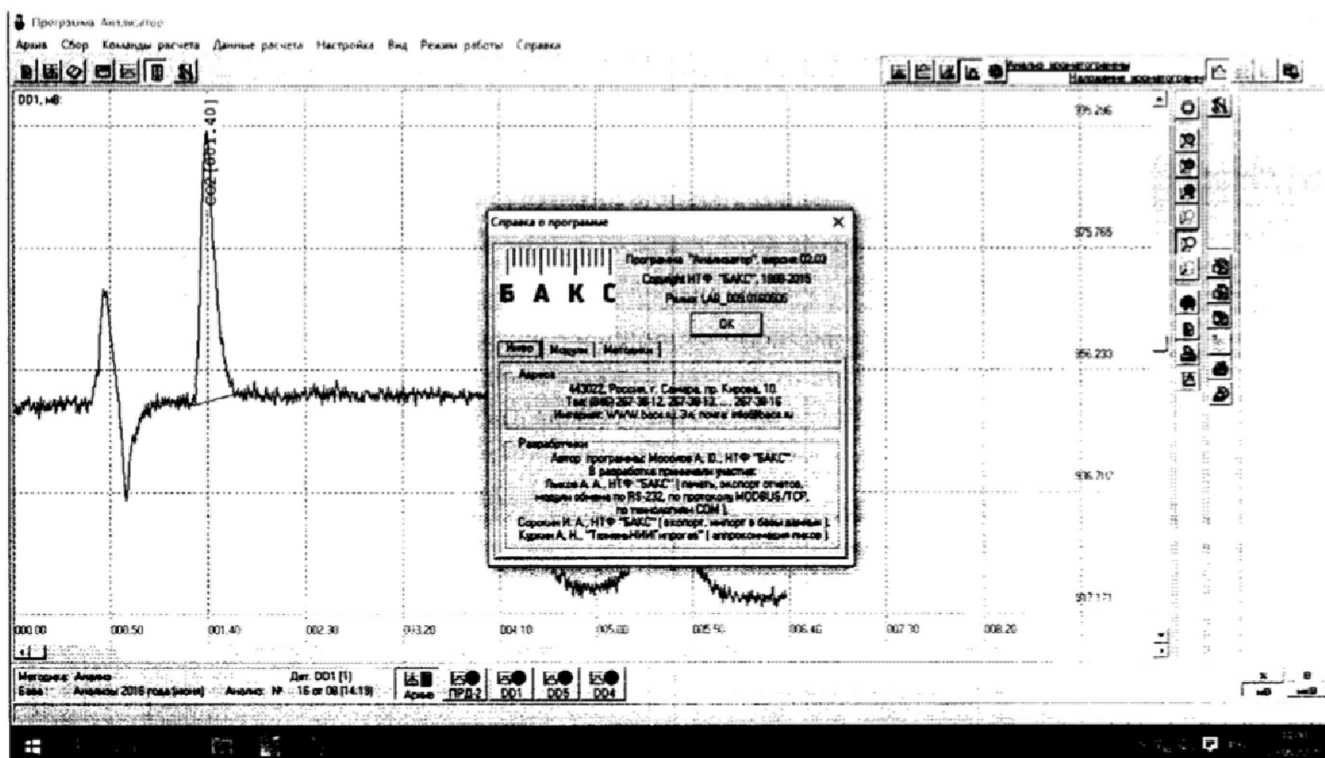


Рис.1. Окно с идентификационными данными программы «Анализатор».

6.3.1.2. Комплекс считается выдержавшим поверку по п. 6.3, если номер версии ПО не ниже 02.03.

6.4. Определение метрологических характеристик

6.4.1. Определение относительного СКО выходного сигнала (площади пика)

6.4.1.1 Два раза производятся холостые анализы газовой смеси в соответствии с п.5.2.1. Затем в непрерывном режиме производятся 5 зачетных анализов.

6.4.1.2. Фиксируется площадь пиков всех определяемых компонентов (S_i).

6.4.1.3 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 анализов.

6.4.1.4. Относительные СКО выходного сигнала (площади пиков), выраженные в процентах, вычисляют по формуле (2):

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

Где: σ_s - относительное СКО площади пика, %;

\bar{S} - среднее значение площади пика определяемого компонента (для $n=5$),
В*с,

S_i - i -тое значение площади пика определяемого компонента (для $i=1,2 \dots 5$),
В*с.

6.4.1.5. Относительное СКО выходного сигнала, не должно превышать значений, указанных в таблице 6.

6.4.2. Определение изменения выходного сигнала (по площади пика) за 6 часов непрерывной работы комплекса

6.4.2.1 Через 6 часов после проведения измерений по п. 6.4.1 повторить измерения.

6.4.2.2. Изменение выходного сигнала δ_t в процентах за 6 ч. непрерывной работы хроматографа определяют по формуле:

$$\delta_t = \frac{(S_t - S)}{S} \cdot 100\% \quad (3)$$

где: S - среднее арифметическое значение (по пяти измерениям) выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени.

S_t - среднее арифметическое значение (по пяти измерениям) выходного сигнала (площади пика) через 6 часов.

Изменение выходного сигнала δ_t не должно превышать значений, указанных в таблице 6.

7. Оформление результатов поверки

7.1. По результатам поверки оформляется протокол, согласно Приложению А Протокол приводится на оборотной стороне свидетельства (или прилагается к свидетельству при недостатке места на оборотной стороне свидетельства)

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

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

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

7.5. Знак поверки наносится на лицевую панель криоконцентратора «АСК-2» в правом верхнем углу.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА «ГЕЛИЙ-МИКРО 6.0»

Зав. № _____

Принадлежит _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

относительная влажность окружающего воздуха _____ %;

атмосферное давление _____ кПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1 Результаты внешнего осмотра _____

2 Результаты опробования

Проверка соответствия ПО: соответствует/не соответствует (нужное подчеркнуть).

Дрейф нулевого сигнала: _____

Уровень шума нулевого сигнала: _____

3 Результаты определения метрологических характеристик:

Наименование определяемого компонента	Предел детектирования, млн ⁻¹		ОСКО выходного сигнала (площади пиков) [†] , %, не более при n=5		Относительное изменение выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы, % при n=5	
	Полученное значение	Допускаемое значение	Полученное значение	Допускаемое значение	Полученное значение	Допускаемое значение
Неон		0,02		5,0		±4,0
Водород		0,003		5,0		±4,0
Метан		0,002		5,0		±4,0
Оксид углерода		0,01		6,0		±4,0
Диоксид углерода		0,01		6,0		±4,0
Азот		0,01		5,0		±4,0
Кислород + Аргон		0,01		5,0		±4,0

4 Заключение о годности _____

Поверитель _____