

Специальное конструкторское бюро "Хроматэк"



Согласовано  
Заместитель директора ФГУ ВНИИМС  
Руководитель Г. В. Н. Яншин  
"10" 06 2009 г.

Инструкция

# ХРОМАТОГРАФ ГАЗОВЫЙ ПОРТАТИВНЫЙ "ХРОМАТЭК - ГАЗОХРОМ 2000"

Методика поверки  
214.2.840.077Д

к.р. 40812-09

УТВЕРЖДАЮ

Директор ЗАО СКБ "Хроматэк"



В.Ф. Загайнов

11

2008 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

1	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ .....	4
2	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ .....	6
3	ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ .....	9
4	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ .....	9
5	УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ .....	10
6	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ .....	10
6.1	Внешний осмотр .....	10
6.2	Опробование.....	11
6.3	Определение метрологических характеристик .....	17
7	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	21
	Перечень принятых сокращений .....	21
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. Операции поверки, режимы и средства поверки при специальных анализах .....	22
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Инструкция по приготовлению контрольных растворов .....	27
	ПРИЛОЖЕНИЕ В. Форма протокола поверки хроматографа .....	29

Настоящая методика распространяется на хроматограф газовый портативный "Хроматэк - Газохром 2000" ТУ 4215-013-12908609-08 (далее – хроматограф) и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

В случае применения многоколоночных (мультидетекторных) схем поверку выполняют в соответствии с рекомендациями приложения А.

В случаях, не предусмотренных данной методикой, поверка выполняется в соответствии с нормативной документацией на проведение анализа (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, МВИ и т.д.).

Межповерочный интервал – 2 года.

## 1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Опробование:	6.2			
- определение уровня флуктуационных шумов	6.2.1	Да	Да	Да
- определение дрейфа нулевого сигнала	6.2.2	Да	Да	Да
- определение предела детектирования	6.2.3	Да	Да	Да
Определение метрологических характеристик:	6.3			
- определение относительного СКО выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да <sup>1</sup>

Продолжение таблицы 1.1

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
- определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы	6.3.2	Нет	Да	Да <sup>1</sup>
- определение погрешности (составляющих погрешности) результатов измерений	6.3.3	Нет	Нет	Да <sup>2</sup>
<sup>1</sup> ) При отсутствии НД на МВИ по ГОСТ 8.563 - 96. <sup>2</sup> ) При наличии НД на МВИ по ГОСТ 8.563 - 96.				

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют средства поверки (приборы, оборудование, материалы и реактивы), указанные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Средства поверки

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.3, 6.3	Микрошприц SGE-Chromatec-10 мкл	ТУ 4321-011-12908609-08	Объем 10 мкл
То же	СО состава газовой смеси пропан – азот*	ГСО 3961-87	Объемная доля пропана 0,2 %. Абс. погрешность 0,02 %
"	СО состава газовой смеси водород – азот	ГСО 3910-87	Объемная доля водорода от 0,6 до 1,0 %. Абс. погрешность 0,03 %
"	Бензол	ГСО 7141-95	99,92 %
"	Гептан	ГОСТ 25828-83	99,85 %
"	Октан	ТУ 6-09-661-76	Марка "ХЧ" (99,80 %)
*) Или пропан в азоте (гелии) в соответствии с ТУ 6-16-2956-92 в диапазоне объемной доли пропана от 0,18 до 3,3 % с относительной погрешностью не более $\pm 10$ %.			

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице 2.2.

2.3 Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006-94; материалы и реактивы должны соответствовать требованиям, указанным в соответствующих сертификатах.

2.4 Допускается использовать другие средства поверки с соответствующими техническими характеристиками.

Таблица 2.2 – Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1	ТУ25-04-1618-72	Диапазон (80-110) кПа
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ25.1607.054-85	
Термометр лабораторный ТЛ-4	ТУ25-2021.003-88	Диапазон от 0 до 55 °С, цена деления 0,1 °С
Весы лабораторные рычажные	ГОСТ 24104-88	Кл. точн. 2, предел взвешивания 200 г, цена деления 0,2 мг
Бюретка типа 1-2-100-0.2	ГОСТ 29252-91	Кл. точн. 2, номинальное значение объема 100 мл
Колбы мерные	ГОСТ 1770-74	Кл. точн. 2, вместимость 25, 50, 100, 500 мл
Пипетки	ГОСТ 29227-91	Кл. точн. 2, номинальная вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 мл
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293-74	Допускается замена на поверочный нулевой газ (ПНГ)
Гелий газообразный марки А	ТУ 51-940-80	99,995 %
Аргон газообразный высший сорт	ГОСТ 10157-76	99,992 %
Водород технический*	ГОСТ 3022-80	Марки А
Воздух класса загрязненности I*	ГОСТ 17433-80	
Адсорбент – оксид алюминия активный марки АОА-1	ГОСТ 8136-85	Фракция от 0,25 до 0,50 мм
Носитель – хроматон N-AW DMCS		Фракция от 0,125 до 0,160 мм
Молекулярные сита СаА (5 А)		Фракция от 0,2 до 0,4 мм

Продолжение таблицы 2.2

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Неподвижная жидкая фаза SE-30		(5–10) % раствор
Колонки газохроматографические насадочные		Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм
Колонки газохроматографические капиллярные		В соответствии с требованиями настоящей методики или МВИ
*) Питание хроматографа водородом может осуществляться от генератора водорода 214.4.464.014, воздухом – от компрессора 214.2.933.002-01.		

2.5 При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МВИ.

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

3.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник органа Государственной метрологической службы или юридического лица, аккредитованного на право поверки, непосредственно проводящий поверку и прошедший аттестацию в порядке, установленном ПР 50.2.012-94.

3.2 Поверитель должен пройти специальную подготовку по поверке и градуировке хроматографических приборов и иметь соответствующее свидетельство.

3.3 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами наверяемый хроматограф.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

**ВНИМАНИЕ:** НЕ ОЗНАКОМИВШИСЬ С УКАЗАНИЯМИ МЕР БЕЗОПАСНОСТИ, ИЗЛОЖЕННЫМИ В ДАННОМ РАЗДЕЛЕ И НИЖЕПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ДОКУМЕНТАХ, К ПОВЕРКЕ НЕ ПРИСТУПАТЬ.

4.1 Хроматограф должен устанавливаться в закрытых взрыво- и пожаробезопасных помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией.

4.2 При проверке хроматографа должны соблюдаться действующие "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" (ПБ 03-576-03).

4.3 Источниками опасности хроматографа являются:

- газовые магистрали высокого давления (до 700 кПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру;
- газообразный водород.

4.4 При снятых стенках запрещается прикасаться руками к нагретым частям термостатов, а также производить замену колонок, детекторов и т.д. до их полного остывания.

4.5 При работе с водородом, проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.



## 5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

5.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающей среды  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ;
- относительная влажность от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на  $\pm 5$  кПа;
- напряжение постоянного тока  $(12 \pm 0,5)$  В;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

5.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- подготовлены соответствующие контрольные растворы (пробы). Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении Б;
- подготовлены колонки в соответствии с нормативной документацией по проведению анализа;
- проведена проверка герметичности газовых линий согласно руководства по эксплуатации на хроматограф.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 подготовительные работы должны быть проведены в соответствии с требованиями раздела о подготовке к проведению измерений МВИ.

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

### 6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков формуляру;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость маркировки.

## 6.2 Опробование

6.2.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детекторов проводится с помощью программы "Хроматэк Поверка". Порядок работы с программой описан в руководстве пользователя 214.00045-51И. При проверке уровня шумов задается фильтрация – 1 Гц.

Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф.

Хроматограф включают, задают параметры поверки согласно таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры поверки

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров
ДТП	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	60±20
	- детектора	130±30
	- испарителя	160±20
	Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	25±10
ДТХ	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	50±20
	- детектора	120±20
	- испарителя	160±20
	Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	25±10
ПВД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	60±20
	- детектора	160±10
	- испарителя	150±10
	Расход газа-носителя (азот), мл/мин	25±10

Продолжение таблицы 6.1

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров
ФИД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	60±20
	- детектора	180±20
	- испарителя	160±20
	Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин	25±10
<p>Примечания</p> <p>1 Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа–носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов.</p> <p>2 Режимы проверок, указанные в таблице, приведены для справок и могут быть изменены в процессе поверки. При этом оптимальные режимы проверок фиксируются в хроматограммах первичной поверки, поставляемых с хроматографом (см. 214.2.840.077ФО).</p>		

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 параметры поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ.

Дрейф нулевого сигнала и уровень флуктуационных шумов определяют через 0,5 ч после задания соответствующего режима.

Уровень флуктуационных шумов определяют следующим образом.

Производят запись шумов в течение 10 мин (снимают хроматограмму без ввода пробы) для каждого детектора. Значения уровней флуктуационных шумов нулевых сигналов детекторов ПИД, ФИД в амперах и детекторов ДТП и ДТХ в вольтах определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (6.1)$$

где  $\Delta_x$  – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, при этом колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитываются, В.

$K_{np}$  – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала:

– для детекторов ПИД, ФИД  $K_{np} = 3,9 \cdot 10^9$  В/А;

– для детекторов ДТП и ДТХ  $K_{np} = 1,0 \cdot 10^3$  В/В.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала должен быть не более:

- с ДТП	$2 \cdot 10^{-7}$ В;
- с ДТХ	$6 \cdot 10^{-6}$ В;
- с ПИД	$4 \cdot 10^{-14}$ А;
- с ФИД	$2 \cdot 10^{-13}$ А.

6.2.2 За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 ч.

Дрейф нулевого сигнала  $\Delta'_y$  определяют следующим образом.

В течение 1 ч снимают хроматограмму без ввода пробы.

Значения дрейфов нулевых сигналов детекторов ПИД, ФИД в А/ч, а детекторов ДТП и ДТХ в В/ч определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (6.2)$$

где  $\Delta_y$  – смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя входного сигнала детектора, В.

Дрейф нулевого сигнала должен быть не более:

- с ДТП	$1 \cdot 10^{-4}$ В/ч;
- с ДТХ	$2 \cdot 10^{-4}$ В/ч;
- с ПИД	$4 \cdot 10^{-13}$ А/ч;
- с ФИД	$2 \cdot 10^{-11}$ А/ч.

## Примечания

1 В случае, если на хроматограмме не наблюдается увеличения дрейфа, допускается сокращать время проверки до 20 мин. При этом программой автоматически производится перерасчет измеренного значения дрейфа на 1 ч.

2 Проверку дрейфа нулевого сигнала допускается совмещать с проверкой уровня флуктуационных шумов. При этом для расчета уровня шумов выбирается участок хроматограммы продолжительностью не менее 10 мин.

6.2.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный раствор (газовую смесь) в соответствии с таблицей 6.2. В таблице также приведено наполнение колонки. Жидкие пробы вводят при помощи микрошприца, газовые – газовым краном-дозатором.

Объем вводимой жидкой пробы (2±1) мкл, объем газовой – от 0,125 до 2,0 мл. Параметры поверки – в соответствии с таблицей 6.1.

Таблица 6.2 – Контрольные растворы (газовые смеси)

Детектор	Проба, концентрация	Наполнение колонки
ДТП, ПИД	Гептан в октане, (0,5-1,0) мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30
	Пропан в азоте (гелии) от 0,18 до 3,3 об. %	Оксид алюминия АОА-1
ДТХ	Водород в азоте от 0,6 до 1,0 об. %	Молекулярные сита СаА (5 А)
ФИД	Бензол в октане, 0,1 мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30

Ввод контрольных растворов выполняют, сохраняя темп ввода, время нахождения иглы в испарителе и т.д.

Проверку допускается совмещать с определением предела допускаемого значения относительного СКО.

В программе "Хроматэк Поверка" пределы детектирования детекторов  $C_{\min}$ , г/с, (кроме ДТП, ДТХ) рассчитываются по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{S}, \quad (6.3)$$

для ДТП и ДТХ в г/мл – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}}, \quad (6.4)$$

где  $G$  – масса контрольного компонента, г;  
 $\bar{S}$  – среднее арифметическое значение площади пика, В·с;  
 $V_{\text{гн}}$  – расход газа-носителя, мл/с.

Масса контрольного компонента при использовании жидкой пробы ( $G_{\text{ж}}$ ) определяется по формуле

$$G_{\alpha} = V_{\alpha} \cdot \tilde{N}_i, \quad (6.5)$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкой контрольной смеси, мл;  
 $C_{\text{н}}$  – концентрация контрольного компонента, г/мл;

При использовании газовой пробы масса контрольного компонента ( $G_{\text{г}}$ ) определяется по формуле

$$G_{\tilde{a}} = V_{\tilde{a}} \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_{\tilde{a}}}{R(t + 273)}, \quad (6.6)$$

где  $V_{\text{г}}$  – объем газовой пробы, мл;  
 $P$  – атмосферное давление, Па;

- $M$  – молекулярная масса. Для пропана  $M = 44$  г/моль, для сероводорода  $M = 34$  г/моль, для водорода  $M = 2$  г/моль;
- $C_z$  – объемная доля контрольного компонента в газовой смеси, %;
- $R$  – газовая постоянная,  $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{град.}}$  ;
- $t$  – температура окружающей среды, град.

Предел детектирования  $C_{\min}$ , об. % определяется по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (6.7)$$

где  $C_{\min}$  – предел детектирования по компонентам газовых смесей, об. %;

$C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в эталоне сравнения, об. %;

$h_i$  – усреднённая по результатам шести измерений высота пика компонента на хроматограмме, В.

Предел детектирования при работе со сбросом пробы (поверка с использованием капиллярных колонок) определяется по формулам 6.3–6.7 с учетом того, что объем вводимой в колонку пробы (масса контрольного компонента) будет в  $K_{\partial n}$  раз меньше объема пробы (массы компонента), вводимого в испаритель, т.е.  $G$  в этих формулах принимается равным

$$G = \frac{G_u}{K_{\partial n}}, \quad (6.8)$$

где  $G_u$  – масса контрольного компонента, вводимого в испаритель;

$K_{\partial n}$  – коэффициент деления пробы.

Коэффициент  $K_{\text{он}}$  рассчитывается с помощью программы "Хроматэк Аналитик" в зависимости от параметров колонки (длины, диаметра), давления (скорости, расхода) газа-носителя на входе в капиллярную колонку.

Предел детектирования должен быть не более:

- с ДТП	$5 \cdot 10^{-9}$ г/мл;
- с ДТХ	$8 \cdot 10^{-10}$ г/мл;
- с ПИД	$5 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- с ФИД	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с.

### 6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Относительное СКО выходного сигнала определяют в программе "Хроматэк Поверка".

Относительное СКО определяют при условиях, указанных в таблице 6.1, контрольные растворы приведены в таблице 6.2.

Проверку допускается совмещать с определением предела детектирования.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех информативных параметров выходного сигнала, для которых эту характеристику нормируют: времени удерживания ( $t$ ), высоты ( $h$ ) или площади пика ( $S$ ).

В хроматограф вводят пробу 5-10 раз. Программой определяются значения выходного сигнала:  $(h_i, t_i, S_i)$ , находят их средние арифметические значения  $(\bar{h}, \bar{t}, \bar{S})$ .

Значения относительного СКО, % определяются по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (6.9)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (6.10)$$



$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (6.11)$$

где  $n$  - число наблюдений, полученное после исключения аномальных результатов наблюдений.

Для определения аномальных результатов определяется среднее квадратическое отклонение информативных параметров выходного сигнала  $x(h, t, S)$  по формуле

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}{n-1}}, \quad (6.12)$$

где  $y$  – среднее арифметическое значение информативного параметра выходного сигнала  $(h, t, S)$ .

Находится отношение для подозреваемого в аномальности результата наблюдений  $U(h, t, S)$

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x}. \quad (6.13)$$

Результат сравнивается с величиной  $\beta$  из таблицы 6.3 для данного объема выборки.

Таблица 6.3 – Предельные значения  $\beta$

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\beta$	1,15	1,46	1,67	1,82	1,94	2,03	2,11	2,18	2,23

Продолжение таблицы 6.3

N	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\beta$	2,29	2,33	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50	2,53	2,56

Если  $U_i \geq \beta$ , то результат наблюдения аномален.

Относительное СКО должно находиться в пределах:

- с ДТП	2 %;
- с ДТХ	2 %;
- с ПИД	2 %;
- с ФИД	5 %.

Относительное СКО для всех типов детекторов при поверке с капиллярной колонкой должно быть не более 6 %.

6.3.2 Определение изменений параметров выходного сигнала хроматографа (высота или площадь пика и время удерживания) за 48 ч непрерывной работы выполняют следующим образом.

Проводят операции по 6.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала –  $X(h, t, S)$ . Контрольный раствор вводят не менее пяти (n) раз.

Через 48 ч непрерывной работы комплекса снова проводят измерения по 6.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров  $X_t(h, t, S)$ .

Изменения параметров выходного сигнала  $\delta_t$ , %, за 48 ч непрерывной работы комплекса (высота или площадь пика и время удерживания) определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100. \quad (6.14)$$

Изменение выходного сигнала  $\delta_t$  за 48 ч непрерывной работы должно находиться в пределах:

- с ДТП	$\pm 5$ %;
- с ДТХ	$\pm 10$ %;
- с ПИД	$\pm 5$ %;
- с ФИД	$\pm 10$ %.

6.3.3 Определение случайных составляющих погрешности результатов измерений проводят в условиях и на образцах для контроля, указанных в НД на МВИ.

На вход хроматографа подают образец для контроля.

Результат измерений содержания (добавки) контрольного компонента (С) должен удовлетворять условию

$$C - C_q \leq K, \quad (6.15)$$

где  $C_q$  – л действительное значение содержания (добавки) компонента;

$K$  – норматив оперативного контроля точности.

## 7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Положительные результаты первичной поверки хроматографа оформляют записью в формуляре, удостоверенной подписью и клеймом поверителя. К формуляру прилагают тестовые хроматограммы (с указанием режимов анализов, колонок, проб, доз и т.п.), полученные при поверке. При этом в формуляр заносят результаты поверки.

7.2 Результаты периодической поверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения В. К протоколу прилагают хроматограммы полученные при поверке.

7.3 При положительных результатах периодической поверки оформляется свидетельство установленной формы по ПР 50.2.006-94. В формуляре хроматографа производится запись о прохождении периодической поверки, заверенная подписью и клеймом поверителя.

7.4 На хроматограф, не выдержавший поверку, выдается извещение по ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности. Такой хроматограф к эксплуатации непригоден, о чем необходимо произвести запись в формуляре, а хроматограф подвергнуть ремонту.

### Перечень принятых сокращений

ДТП	детектор по теплопроводности;
ДТХ	детектор термохимический;
ПИД	пламенно-ионизационный детектор;
ФИД	фотоионизационный детектор;
КД	конструкторская документация;
МВИ	методика выполнения измерений;
НД	нормативная документация;
ПК	персональный компьютер;
ПО	программное обеспечение;
СКО	среднее квадратическое отклонение;
СО	стандартный образец.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А.

### Операции поверки, режимы и средства поверки при специальных анализах

Специальными являются анализы при проведении которых применяется газовая схема хроматографа, собранная на предприятии-изготовителе и предназначенная для определенного анализа в соответствии с нормативной документацией (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, МВИ и др.).

Специальные анализы:

1) анализ многокомпонентных смесей – проводится при одновременном вводе пробы (последовательно или параллельно) в две (или более) хроматографические колонки (при необходимости разделения компонентов пробы на нескольких хроматографических колонках);

2) анализы методом реакционной хроматографии – проводятся при преобразовании веществ разделенных хроматографической колонкой каталитическим реактором – метанатором.

#### 1 Опробование

1.1 Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала хроматографов, предназначенных для специальных анализов определяют по формулам, приведенным в 6.2.2, 6.2.3.

1.2 Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала детектора ПИД в составе хроматографов, предназначенных для проведения специальных анализов (методом реакционной хроматографии), определяется с метанатором, работающем при пониженной температуре.

В протокол поверки хроматографа вносится уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала детектора ПИД с метанатором, работающем при пониженной температуре.

1.3 Для определения предела детектирования детектора ПИД с метанатором вводится проба в соответствии с таблицей 2. Предел обнаружения рассчитывается в соответствии с формулой 6.7. Максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала определяется при рабочей температуре метанатора.

Предел детектирования детектора ПИД с метанатором должен быть не более  $1 \cdot 10^{-4}$  об. % оксида или диоксида углерода.

В протокол поверки хроматографа вносится значение предела детектирования детектора ПИД с метанатором, при рабочей температуре и значение рабочей температуры метанатора.

## 2 Определение метрологических характеристик

2.1 Метрологические характеристики: относительное СКО выходного сигнала, изменение выходного сигнала хроматографа за 48 часов определяют в соответствии с подразделами 1.1 и 6.3.

2.2 Погрешность результатов измерений определяется согласно 6.3.3.

## 3 Режимы поверки

3.1 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующую проверяемому детектору пробу в соответствии с таблицей 6.2 методики поверки или с таблицей 2 приложения А. Жидкие пробы вводят при помощи микрошприца, газовые – газовым краном-дозатором (6-ти или 10-ти портовым) или газовым шприцем. Объем вводимой жидкой пробы  $(2 \pm 1)$  мкл, объем газовой –  $(0,125 - 2,0)$  мл. Предел детектирования определяют по формулам, приведенным в 6.2.4.

Время переключения колонок, режимы анализа для хроматографов с переключением колонок приводятся в тестовых хроматограммах, полученных при проведении первичной поверки на предприятии-изготовителе.

3.2 Режимы поверки приведены в таблице 2.

3.3 Режимы поверки при программировании температуры термостата колонок приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Режимы поверки при программировании температуры термостата колонок

Наименование параметров	Значения параметров
Температура первой изотермы термостата колонок	$(60 \pm 20) ^\circ\text{C}$
Время первой изотермы	$(5 \pm 1)$ мин
Скорость изменения температуры термостата колонок в режиме программирования	$(10 \pm 5) ^\circ\text{C}/\text{мин}$
Температура второй изотермы термостата колонок	$(180 \pm 20) ^\circ\text{C}$
Температура термостатов детекторов	$(200 \pm 20) ^\circ\text{C}$
Расход газа-носителя	$(20 \pm 5)$ мл/мин

3.4 В режиме программирования термостата колонок на хроматограмме не должно быть пиков, мешающих определению компонентов стандартных образцов.

#### 4 Средства поверки

4.1 Дополнительные средства поверки хроматографов, предназначенных для специальных анализов, и режимы поверки приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Дополнительные средства и режимы поверки хроматографов для специальных анализов

Детектор	Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, метанатора***
ПИД (с метанатором)	ПГС Оксид углерода в азоте (аргоне), (0,01–0,1) об. %. Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород), (25±10) мл/мин	Молекулярные сита СаА, NaХ. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100 °С)
ПИД (с метанатором)	ПГС Диоксид углерода в азоте (аргоне), (0,01–0,1) об. %. Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород), (25±10) мл/мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100 °С)
ПИД	ПГС Пропан в азоте (гелии), (0,15–1,5) об. %. Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород), (25±10) мл/мин	Hayesep (Porapak); Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ДТП	ПГС Пропан в азоте (гелии), (0,15–1,5) об. доля %. Газ-носитель гелий (водород), (25±10) мл/мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ДТП	ПГС Водород в аргоне, (0,01–0,5) об. доля %. Газ-носитель аргон, (25±10) мл/мин	Молекулярные сита СаА, NaХ. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ДТП	ПГС Азот в гелии (метане), (0,01–1,5) об. %. Газ-носитель гелий (водород), (25±10) мл/мин	Молекулярные сита СаА, NaХ. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С

Продолжение таблицы А.2

Детектор	Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, метанатора***
ФИД	ПГС Бензол в азоте (воздухе) (0,0001-0,005) об. %. Газ-носитель гелий (азот, аргон, водород), (20±10) мл/мин	Хроматон N-AW DMCS (5-10) % SE-30. Температура: колонки (80±20) °C; детектора (180±20) °C
<p>*) Поверочные газовые смеси (ПГС) должны соответствовать ТУ 6-16-2956 - 92. Относительная погрешность концентрации компонентов не более ±10 %. Поверку хроматографов, предназначенных для специальных анализов, допускается проводить по указанным в таблице компонентам. Указанные компоненты могут содержаться в стандартных образцах многокомпонентных смесей, аттестованных в установленном порядке. При этом диапазон концентраций компонентов должен соответствовать диапазону, указанному в таблице.</p> <p>**) Колонки насадочные металлические или стеклянные длиной (1–3) м, внутренним диаметром (2–3) мм. Допускается применение хроматографических колонок, поставляемых предприятием-изготовителем с хроматографом, обеспечивающих требуемое разделение поверочных смесей. Хроматографические колонки должны иметь паспорт с обязательным приложением хроматограммы. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках с учетом указаний, приведенных в соответствующих разделах настоящей методики.</p> <p>***) Указаны: рабочая температура метанатора и температура метанатора при определении уровня флуктуационных шумов (в скобках).</p>		



4.2 Эффективность колонок рассчитывается по формуле

$$N = 5,545 \cdot \left( \frac{t_{уд}}{a} \right)^2 / L, \quad (1)$$

где      N      эффективность колонки, тт/м;  
           $t_{уд}$     время удерживания, с;  
          A      ширина пика на половине его высоты, с;  
          L      длина колонки, м.

4.3 При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ. В соответствующем разделе протокола поверки хроматографа указываются данные о режимах поверки, хроматографических колонках и контрольной пробе.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

### Инструкция по приготовлению контрольных растворов

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

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

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 2 настоящей методики поверки.

#### 1 Процедура приготовления растворов

1.1 Растворы в диапазоне от 1 до 10 мг/мл приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента ( $C_i$ ) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{V},$$

где  $m_i$  - масса контрольного компонента, мг;

$V$  - объем приготовленного раствора, мл.

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 мл. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

1.5 В мерную колбу вносят от 100 до 1000 мг контрольного компонента и вновь взвешивают колбу ( $m_2$ ).

1.6 Вычисляют массу контрольного компонента ( $m$ ) в мг

$$m = m_2 - m_1.$$

1.7 В колбу с контрольным компонентом вводят от 20 до 25 мл растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 мл. Тщательно перемешивают раствор.

1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по 1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного компонента от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 1 мг/мл приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100} ,$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100} ,$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100} ,$$

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/мл.

1.10 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.

1.11 В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 мл и тщательно перемешивают.

## **2 Хранение контрольных растворов**

2.1 Контрольную смесь хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до 8 °С.

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

# **ПРИЛОЖЕНИЕ В.** **Форма протокола поверки хроматографа**

Протокол № \_\_\_\_\_  
поверки хроматографа, принадлежащего

\_\_\_\_\_  
наименование организации

Изготовитель \_\_\_\_\_ Год изготовления \_\_\_\_\_  
Порядковый номер по системе нумерации изготовителя \_\_\_\_\_  
Наименование и номера блоков \_\_\_\_\_

Условия поверки:

температура окружающего воздуха \_\_\_\_\_ К (°C)  
атмосферное давление \_\_\_\_\_ кПа  
относительная влажность \_\_\_\_\_ %  
напряжение питания \_\_\_\_\_ В

## **1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала**

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	по ТУ	действительное	по ТУ	действительное

## **2 Определение предела детектирования**

Детектор	Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

## **3 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала**

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала		
	$t_i$	$h_i$	$S_i$	$t$	$h$	$S$	$\sigma_t$	$\sigma_h$	$\sigma_S$

4 Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по ТУ			Действительное значение		
	$t_{ti}$	$h_{ti}$	$S_{ti}$	$t_t$	$h_t$	$S_t$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$

5 Особые отметки (пробы, режимы, колонки и др.)

6 Приложение (хроматограммы, полученные при поверке)

Заключение по результатам поверки \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

Поверку проводил \_\_\_\_\_  
подпись

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

Лист регистрации изменений									
Изм.	Номера листов (страниц)				Всего листов (страниц) в докум.	№ докум.	Входящий № сопроводительного докум. и дата	Подп.	Дата
	измененных	замененных	новых	аннулированных					