

Специальное конструкторское бюро "Хроматэк"



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора
ФБУ «Марийский ЦСМ»


А.Г. Учайкин
"25" 06 2014 г.



Инструкция

ХРОМАТОГРАФ ГАЗОВЫЙ ПОРТАТИВНЫЙ "ХРОМАТЭК - ГАЗОХРОМ 2000"

Методика поверки
214.2.840.077Д

Йошкар-Ола
2014 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	16
6.4	Подтверждение соответствия программного обеспечения.....	19
7	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	20
	Перечень принятых сокращений	20
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. Операции поверки, режимы и средства поверки при специальных анализах	21
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Инструкция по приготовлению контрольных растворов	26
	ПРИЛОЖЕНИЕ В. Форма протокола поверки хроматографа.....	28

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 предела детектирования	6.2.2	Да	Да	Да
Определение метрологических характеристик:	6.3			
- определение относительного СКО выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да ¹

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 ¹
- определение погрешности (составляющих погрешности) результатов измерений	6.3.3	Нет	Нет	Да ²
Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.4	Да	Нет	Да
¹) При наличии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ по ГОСТ 8.563-96 проверку выполнять согласно соответствующему разделу МВИ по контролю точности. Допускается уменьшать время непрерывной работы до 8 ч при проведении ремонта на предприятии-изготовителе или сервис-инженером, квалификация которого подтверждена удостоверением, заверенным руководством предприятия-изготовителя. ²) 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 ацетилен – аргон	ГСО 8379-2003	Объемная доля ацетилена 0,002 – 0,1 %.
"	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 ± 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 М34	ГОСТ 6353-82	Диапазон измерения (10-100) %
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
Hayesep N		80-100 mesh

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 эксплуатироваться при взрыво- и пожаробезопасных условиях, в которых горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости могут быть в количествах, недостаточных для создания взрывопожароопасной смеси.

4.2 Общие требования безопасности к конструкции хроматографа должны соответствовать ГОСТ 12.2.091-2012.

4.3 При монтаже, установке, проверке и обслуживании хроматографа должны соблюдаться действующие "Правила устройства электроустановок" (ПУЭ), "Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей" (ПТЭЭП), "Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок" (ПОТ РМ-016-2001), "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" (ПБ 03-576-03).

К работам по монтажу, установке, проверке и обслуживанию хроматографа должны допускаться лица, имеющие квалификацию не ниже второй группы согласно правилам ПТЭЭП и ПОТ РМ-016-2001 и обученные правилам техники безопасности при работе с хроматографом, а также прошедшие медицинское освидетельствование.

4.4 При проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, а также меры, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем (в соответствии со спецификой применяемых веществ) на основании ГОСТ 12.1.007.

4.5 Источниками опасности хроматографа являются:

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

- газообразный водород.

5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

5.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С ;
- относительная влажность окружающего воздуха от 45 до 75 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на ± 5 кПа;
- напряжение питания хроматографа исполнения 1 постоянного тока ($15 \pm 0,5$) В;
- напряжение питания хроматографа исполнения 2 переменного тока (220 ± 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 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, °C: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	60±20 от 60 до 160 160±20 25±10
ДТХ	Температура термостатов, °C: - колонок - детектора Расход газа-носителя (гелий, азот или аргон), мл/мин Расход поддувочного газа (воздух), мл/мин	50±20 от 60 до 160 20±10 20±10
ПИД	Температура термостатов, °C: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот), мл/мин	60±20 160±10 150±10 25±10

Продолжение таблицы 6.1

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров
ФИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин	60±20 от 50 до 180 160±20 25±10
Примечания 1 Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа–носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов. 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).		

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

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 Δ_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 $3 \cdot 10^{-14}$ А;
- с ФИД $2 \cdot 10^{-13}$ А.

6.2.2 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, (0,5-1,5) 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
	Ацетилен в аргоне от 0,002 до 0,1 об. %	Hayesep N

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

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}}, \quad (6.2)$$

для ДТП и ДТХ в г/мл – по формуле

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

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 ($G_{\text{жс}}$) определяется по формуле

$$G_{\text{жс}} = V_{\text{жс}} \cdot C_{\text{н}}, \quad (6.4)$$

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

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

$$G_{\text{з}} = V_{\text{з}} \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_{\text{з}}}{R(t + 273)}, \quad (6.5)$$

где $V_{\text{з}}$ – 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

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (6.6)$$

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 6.2–6.6 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

$$G = \frac{G_u}{K_{\partial n}}, \quad (6.7)$$

где G_u – масса контрольного компонента, вводимого в испаритель;

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

Коэффициент $K_{\partial n}$ 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 $3 \cdot 10^{-9}$ г/мл по гептану или пропану;
- с ДТХ $5 \cdot 10^{-10}$ г/мл по водороду;
- с ПИД $3 \cdot 10^{-12}$ г/с по гептану или пропану;
- с ФИД $1 \cdot 10^{-12}$ г/с по бензолу или ацетилену.

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 (h, t, S) .

Значения относительного СКО, % определяются по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}}, \quad (6.8)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - h)^2}{n-1}}, \quad (6.9)$$

$$\sigma_S = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (6.10)$$

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

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}{n-1}}, \quad (6.11)$$

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

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

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x}. \quad (6.12)$$

Результат сравнивается с величиной β из таблицы 6.3 для данного объема выборки.

Таблица 6.3 – Предельные значения β

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
β	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
β	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 δ_t , %, за 48 ч непрерывной работы комплекса (высота или площадь пика и время удерживания) определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100. \quad (6.13)$$

Изменение выходного сигнала δ_t за 48 ч непрерывной работы должно находиться в пределах:

- с ДТП	± 5 %;
- с ДТХ	± 10 %;
- с ПИД	± 5 %;
- с ФИД	± 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

$$C - C_q \leq K, \quad (6.14)$$

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

K – норматив оперативного контроля точности.

6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.4.1 Определение версии файла метрологически значимого модуля ПО AnlCheckup.dll.

С помощью программы MS Windows «Проводник» найти в папке установки ПО «Хроматэк Аналитик» файл AnlCheckup.dll и открыть диалог «Свойства файла».

Файл AnlCheckup.dll должен иметь версию 2.6.0.9

6.4.2 Определение хэш-кода файла метрологически значимого модуля ПО AnlCheckup.dll.

- На установочном диске с ПО «Хроматэк Аналитик» войти в папку «Utils» и запустить программу md5summer.exe.
- Выбрать папку, куда было установлено ПО «Хроматэк Аналитик» (см. документ Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик». Руководство пользователя 214.00045-51И).
- Нажать «Create sums».
- Выбрать файл AnlCheckup.dll и нажать «Add».
- Нажать «ОК».
- Сохранить под любым именем файл с расширением *.md5.
- Открыть с помощью блокнота сохраненный файл с расширением *.md5 и сравнить приведенный там хэш-код, со значением, указанным в документе Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик». Паспорт 214.00045-51ПС.
- При совпадении хэш-кодов, ПО считается идентифицированным.

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 6.2.1, 6.2.2.

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 6.6. 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 ± 1) мкл, объем газовой – $(0,125 - 2,0)$ мл. Предел детектирования определяют по формулам, приведенным в 6.2.2.

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 ± 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 ± 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) °С; детектора (180±20) °С
*) 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. **) 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. ***) Указаны: рабочая температура метанатора и температура метанатора при определении уровня флуктуационных шумов (в скобках).		

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 _____	K (°C)
атмосферное давление _____	кПа
относительная влажность _____	%
напряжение питания _____	B

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	σ _t	σ _h	σ _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					