

СОГЛАСОВАНО

Руководитель ИЦ ФГУИ "ВНИИМС"

В.Н.Яншин

"28 марта 2014 г.



ИНСТРУКЦИЯ

Хроматографы газовые портативные ФГХ

Методика поверки

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО НПФ "АНАТЭК"

А.С.Гюльбадамов

"28 марта 2014 г."



Москва, 2014 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые портативные ФГХ (далее – хроматографы) с фотоионизационным, электронозахватным детекторами, детектором по теплопроводности и устанавливают методы и средства его первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками - 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта проверки	Обязательность проведения операций при:		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	3.1	да	да	да
Опробование	3.2	да	да	да
- определение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала;	3.2.1	да	да	да ¹⁾
- определение дрейфа нулевого сигнала;	3.2.2	да	да	да ¹⁾
- определение предела детектирования.	3.2.3	да	да	да ¹⁾
Определение метрологических характеристик:	3.3	да	да	да
- определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала;	3.3.1	да	да	да ¹⁾
- определение относительного изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа;	3.3.2	нет	да	да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в нормативных документах на методику измерений.	3.3.3	нет	нет	да ²⁾

¹⁾При отсутствии нормативно-технической документации на методику выполнения измерений.

²⁾При наличии нормативно-технической документации на методику выполнения измерений.

1.2 При проведении поверки применяют следующие средства поверки, вспомогательные материалы и оборудование:

- установка динамическая "Микрогаз", 5Е2.966.057 ТУ;
- источник микропотока бензол 06.04.004 2,0 мкг/мин, ТУ ИБЯЛ.418319.013-95;
- источник микропотока четыреххлористый углерод 06.04.050 2,0 мкг/мин, ТУ ИБЯЛ.418319.013-95;
- поверочная газовая смесь ГСО № 9744-2011, окись углерода в азоте, содержанием 100 мг/м³, ГОСТ 8.578-2008;

- секундомер двухстрелочный типа СДПР-1-2-010, ГОСТ 5072-79;
 - расходомер пенный, ГОСТ 28723;
 - газохроматографическая капиллярная колонка $l = 20\text{-}25$ м, $d = 0,22$ мм, с привитой неподвижной метилсиликоновой фазой SE-30 толщиной 0,1 - 0,2 мкм;
 - газохроматографическая насадочная колонка $l = 3$ м, $d = 2,0$ мм, цеолит 5А 80/100 меш;
 - термометр ртутный стеклянный с диапазоном измерений (0-50) °C, ГОСТ 2045-71;
 - азот газообразный особо чистый, ГОСТ 9293-74;
 - гелий газообразный марки А, ТУ 51-940-80;
 - пробоотборный пакет из полиэтилентерефталата (лавсана) или фторопласта, объемом не менее 5 литров.

1.3 Допускается использовать другие средства поверки, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей методике.

2 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

2.1 При проведении поверки соблюдаются нормальные условия по ГОСТ 26703-87:

2.2 Перед проведением поверки выполняют подготовительные работы.

2.2.1 Хроматограф подготавливают в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации.

Для хроматографа модели с детектором ФИД, ЭЗД устанавливают - газохроматографическую капиллярную колонку $l = 20\text{-}25\text{ м}$, $d = 0,32\text{ мм}$, с привитой неподвижной метилсиликоновой фазой SE-30 (или фазой FFAP) толщиной $0,5\text{ мкм}$, температура термостата колонки (в изотерме) 60°C , расход газа-носителя (азот марки ОСЧ) $1,3\text{ см}^3/\text{мин}$.

Для хроматографа модели с детектором ДТП устанавливают - газохроматографическую насадочную колонку $l = 3$ м, $d = 2,0$ мм, цеолит 5А 80/100 меш, температура термостата колонки (в изотерме) 60°C , расход газа-носителя (гелий марки А) $5,0 \text{ см}^3/\text{мин}$.

При использовании новой колонки при поверке хроматографа, колонку предварительно откондиционируют в течение 8 часов при непрерывной продувке азотом с расходом 5 см³/мин и при температуре колонки 423 К (150 °C).

При проведении поверки в соответствии с нормативно-технической документацией на методику выполнения измерений колонки подготавливают в соответствии с нормативной документацией на методику измерений.

Герметичность газовых линий хроматографа проверяют в соответствии с эксплуатационной документацией.

2.2.2 Установку динамическую "Микрогаз" подготавливают в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации 2.966.057 ТО.

3 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

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

3.2 Опробование включает определение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала, определение дрейфа нулевого сигнала и значения предела детектирования.

Опробование выполняют при следующих условиях:

- температура колонки – 60 °C;
- температура переходной камеры – комнатная (293 ± 5) °K, (20 ± 5) °C;
- расход газа-носителя через колонку;
- напряжение питания ФГХ:
 (220 ± 10) В при питании от сети,
 (11 - 13) В при питании от встроенных аккумуляторов;
- температура термостата установки динамической "Микрогаз" - 353 К (80 °C);
- расход газа-разбавителя азота через термостат установки "Микрогаз" - (200 ± 20) см³/мин.

3.2.1 Определение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала проводят через 0,5 часа после выхода хроматографа на режим.

Уровень флюктуационных шумов определяют по записи нулевого сигнала в режиме "БАЗОВАЯ ЛИНИЯ" (см. инструкцию по эксплуатации на хроматограф).

Уровень флюктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с.

Значение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала (A) для хроматографа с ФИД определяют по формуле

$$dX' = \frac{dX}{R_{u3u}}$$

где dX – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого вольтажа с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитывают.

R_{u3u} – измерительное сопротивление усилителя, указанное в паспорте хроматографа, Ом.

Значение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала (A) для хроматографа с ЭЗД определяют по формуле

$$dX' = \frac{dX}{K_{ЭЗД}}$$

где $K_{ЭЗД}$ – коэффициент (эквивалентное сопротивление), указанный в паспорте хроматографа, Ом.

Значение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала (B) для хроматографа с ДТП определяют по формуле

$$dX' = \frac{dX}{K_{ДТП}}$$

где $K_{ДТП}$ – коэффициент усиления, указанный в паспорте хроматографа.

Уровень флюктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа должен быть не более:

для ФИД с водородной лампой	$2 \cdot 10^{-13}$ А;
для ФИД с криptonовой, аргоновой лампой	$5 \cdot 10^{-14}$ А;
для ЭЗД	$8 \cdot 10^{-13}$ А;
для ДТП	$2 \cdot 10^{-6}$ В.

3.2.2 Определение дрейфа нулевого сигнала

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

Дрейф нулевого сигнала dY' определяют следующим образом.

В течение 1 ч регистрируют хроматограмму без ввода пробы.

Значение дрейфа нулевого сигнала для ФИД (в амперах в час (А/ч)) определяют по формуле

$$dY' = \frac{dY}{R_{u_{зм}}}$$

где dY – смещение уровня выходного сигнала хроматографа в течение 1 часа, В/ч,

Значение дрейфа нулевого сигнала для ДТП (в вольтах в час (В/ч)) определяют по формуле

$$dY' = \frac{dY}{K_{ДТП}}.$$

Значение дрейфа нулевого сигнала для ЭЗД, (А/ч) определяют по формуле

$$dY' = \frac{dY}{K_{\text{ЭЗД}}}.$$

Полученные значения дрейфа нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений:

для ФИД	$8 \cdot 10^{-11}$ А/ч,
для ЭЗД	$2 \cdot 10^{-10}$ А/ч,
для ДТП	$2 \cdot 10^{-4}$ В/ч.

3.2.3 Определение предела детектирования хроматографа проводят после выхода на режим хроматографа и установки динамической "Микрогаз".

Входной штуцер пробоотборного пакета соединяют с выходом установки "Микрогаз".

Расход газа-разбавителя азота через термостат установки "Микрогаз" - (200 ± 20) см³/мин.

Расход азота через термостат установки "Микрогаз" контролируют с помощью расходомера пенного и секундомера двухстrelочного типа СДПР-1-2-010.

Массовая концентрация поверочного вещества в пробоотборном пакете должна соответствовать:

по бензолу (для ФИД)	$10 \text{ мг}/\text{м}^3$;
по четыреххлористому углероду (для ЭЗД)	$10 \text{ мг}/\text{м}^3$;
по окиси углерода (для ДТП)	$125 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Формула перевода объемной доли поверочного вещества (окиси углерода) в массовую концентрацию

$$C_{\text{mass.}} = C_{\text{об.доля}} \cdot \rho,$$

где $C_{\text{mass.}}$ – массовая концентрация поверочного вещества, мг/м³.

$C_{\text{об.доля}}$ – объемная доля поверочного вещества, млн⁻¹.

ρ – плотность окиси углерода при нормальных условиях, $1,25 \cdot 10^6 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Массу (m) введенного в хроматограф поверочного вещества рассчитывают для источников микропотока по формуле

$$m = \frac{V \cdot I}{Q}$$

где I – скорость потока поверочного вещества из источника микропотока, г/мин; бензола (или другого) для аттестованной ампулы;

V – объем дозы крана-дозатора, м³, для моделей с ФИД, ЭЗД – $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$;

Q – расход воздуха через термостат установки "Микрогаз", м³/мин.

Массу (m) поверочного вещества, введенного в хроматограф рассчитывают для газообразного ГСО по формуле

$$m = V \cdot C_{\text{mass.}}$$

где V - объем дозы крана-дозатора, м^3 , для моделей с ДТП $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$.

Масса поверочного вещества, введенного в хроматограф должна соответствовать:

для ФИД (по бензолу)	$2,5 \cdot 10^{-10} \text{ г}$,
для ЭЗД (по четыреххлористому углероду)	$2,5 \cdot 10^{-10} \text{ г}$,
для ДТП (по окись углерода)	$3,12 \cdot 10^{-8} \text{ г}$.

Пробоотборный пакет заполняют поверочной газовой смесью до объема не менее 2 литров и соединяют с линией отбора проб хроматографа (штуцер "ОТБОР").

В соответствии с инструкцией по эксплуатации в хроматограф из пробоотборного пакета вводят 8 проб паровоздушной смеси бензола (для ФИД), четыреххлористого углерода (для ЭЗД), окиси углерода (для ДТП).

Определяют время удерживания пика (T_i), амплитуду (A_i) и площадь (S_i) для пиков поверочного вещества. Рассчитывают их среднее арифметические значения T_{cp} , A_{cp} и S_{cp} из шести последовательных измерений. Первые два значения времени удерживания, амплитуды и площади пика из 8 наблюдений в расчетах не используют.

Значение предела детектирования C_{\min} по поверочному веществу, г/с, рассчитывают по формуле (для ФИД)

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot dX' \cdot m \cdot R_{u_{3u}}}{S_{cp}}$$

где dX' – уровень флюктуационных шумов нулевого сигнала по п.3.2.1, (А).

Значение предела детектирования C_{\min} по поверочному веществу, г/с, рассчитывают по формуле (для ЭЗД)

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot dX \cdot m \cdot K_{\text{ЭЗД}}}{S_{cp}}.$$

Значение предела детектирования C_{\min} по поверочному веществу, $\text{г}/\text{см}^3$, рассчитывают по формуле (для ДТП)

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot dX \cdot m \cdot K_{\text{ДТП}}}{S_{cp} \cdot V_{z-n}},$$

где V_{z-n} – расход газа-носителя через детектор ДТП, $\text{см}^3/\text{с}$.

Предел детектирования хроматографа должен соответствовать:	
по бензолу (для ФИД)	- не более $1 \cdot 10^{-13}$ г/с,
по четыреххлористому углероду (для ЭЗД)	- не более $3 \cdot 10^{-13}$ г/с,
по окиси углерода (для ДТП)	- не более $5 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ .

3.3 Определение метрологических характеристик

3.3.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала поверочного вещества выполняют при условиях по п. 3.2 и с использованием измеренных значений параметров выходного сигнала по п.3.2.3.

ОСКО выходного сигнала определяют для времени удерживания T , амплитуды A или площади пика S .

Значение ОСКО выходного сигнала рассчитывают по формулам

$$\text{ОСКО}(S) = \frac{100}{S_{cp}} \sqrt{\frac{\sum (S_i - S_{cp})^2}{n-1}},$$

$$\text{ОСКО}(A) = \frac{100}{A_{cp}} \sqrt{\frac{\sum (A_i - A_{cp})^2}{n-1}},$$

$$\text{ОСКО}(T) = \frac{100}{T_{cp}} \sqrt{\frac{\sum (T_i - T_{cp})^2}{n-1}},$$

где n – число наблюдений, полученное после исключения выбросов (по ГОСТ Р ИСО 5725-2002), $n > 5$.

Значение ОСКО (S) должно быть не более 12 %.

Значение ОСКО (A) должно быть не более 12 %.

Значение ОСКО (T) должно быть не более 3 %.

3.3.3 Определение относительного изменения параметров выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы выполняется при условиях по п. 3.2.

Проводят операции по п.3.2.3 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала $X_{cp}(T_{cp}, A_{cp}, S_{cp})$. Через 8 часов непрерывной работы снова проводят измерения по п.3.2.3 и определяют средние арифметические значения параметров $X_{cp1}(T_{cp1}, A_{cp1}, S_{cp1})$.

В течение 8 часов не допускается корректировка рабочих параметров хроматографа и установки динамической "Микрогаз".

Относительное изменение параметров выходного сигнала (амплитуды или площади пика и времени удерживания) X_{8u} , %, за 8 часов непрерывной работы определяют по формуле

$$X_{8u} = \frac{X_{cp,t} \cdot X_{cp}}{X_{cp}} \cdot 100\%.$$

Значение X_{8u} ($A_{cp,t}, S_{cp,t}$) должно быть не более $\pm 15\%$ для площади и амплитуды выходного сигнала.

Значение X_{8u} ($T_{cp,t}$) должно быть не более:

- | | |
|--------------|-------------|
| для ФИД | $\pm 3\%$; |
| для ЭЗД, ДТП | $\pm 4\%$. |

3.3.3 При проведении периодической поверки хроматографа, эксплуатируемого по нормативным документам на методики измерений, отвечающие требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в нормативных документах на методики измерений.

4 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

4.1 Результаты поверки хроматографа заносят в протокол по форме, приведенной в приложении 1.

4.2 Положительные результаты первичной поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы.

4.3 Положительные результаты периодической поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы.

4.4 Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей инструкции, к выпуску в обращение и применение не допускаются и на них выдают извещение с указанием причин непригодности.

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"

Ш.Р. Фаткудинова

Приложение 1

Протокол поверки №
хроматограф газовый портативный ФГХ, модель -
ТУ 016.550.001 ,

Принадлежащего _____
Изготовитель ООО НПФ "АНАТЭК"
Год изготовления _____
Порядковый номер _____

1 Условия поверки

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

2 Результаты поверки

Таблица 1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала.

Детектор	Значение уровня шумов нулевого сигнала, А	
	по паспорту	действительное

Таблица 2 Определение предела детектирования

Детектор	Значение дрейфа нулевого сигнала	
	по паспорту	действительное

Таблица 3 Определение предела детектирования

Детектор	Среднее значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по паспорту	действительное

Таблица 4 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Таблица 5 Определение изменения выходных сигналов за 8 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по паспорту			Действительное значение		
	T_t	A_t	S_t	$T_{cp,t}$	$A_{cp,t}$	$S_{cp,t}$	$T_{8\mu}$ пасп.	$A_{8\mu}$ пасп.	$S_{8\mu}$ пасп.	$T_{8\mu}$	$A_{8\mu}$	$S_{8\mu}$

3 Заключение по результатам поверки

Выдано свидетельство (извещение о непригодности) № _____ от " ____ " _____

Поверку провел: _____
подпись _____ инициалы, фамилия

" ____ " _____ 20 ____ г.