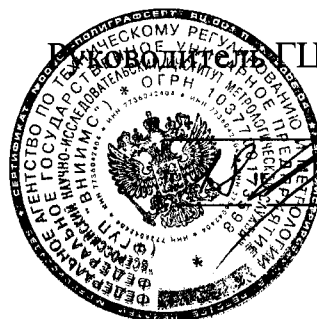


УТВЕРЖДАЮ



Руководитель ЦИ СИ ФГУП "ВНИИМС"

В.Н.Яншин

Яншин

2007 г.

ИНСТРУКЦИЯ

ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ МОДЕЛИ AUTOSYSTEM XL, CLARUS 500, CLARUS 600

Методика поверки

г.р. 15946-07

Москва 2007 г.

Настоящая инструкция распространяется на газовые хроматографы модели "AutoSystem XL", "Clarus 500" и "Clarus 600" фирмы "PerkinElmer Inc.", США и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

Межповерочный интервал 1 год.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 1.

Наименование Операции	Номер пункта методи- ческих указаний	Обязательное проведение операции при		
		выпуске из производ- ства	выпуске из ремонта	эксплуата- ции и хра- нении
Внешний осмотр	4.1.	да	да	да
Опробование:	4.2.	да	да	да
– определение предела детектирования ¹	4.2.1. – 4.2.2.	да	да	да
- определение отношения сигнал/шум МСД	4.2.3.	да	да	да
- определение разрешения МСД	4.2.4.	да	да	да
Определение метрологических характеристик ^{3,4} :	4.3.	да	да	да
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	4.3.1.	да	да	да
– определение относительного изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы	4.3.2.	да	да	да

1) При наличии нормативных документов (НД) по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом предел детектирования определяется в соответствии с требованиями НД.

2) Для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям.

3) При отсутствии НД по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы до 8 часов.

4) При наличии НД по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом погрешность определяется в соответствии с требованиями НД.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки применяют следующие материалы и реактивы:

Стандартные образцы состава веществ:

ГСО 7289-96 состава гексадекана.

ГСО 7141-95 состава бензола.

ГСО 1855-91П состава линдана.

ГСО 1854-91П состава метафоса.

ГСО 7309-96 состава раствора малатиона в ацетоне.

ГСО 7495-98 состава гексахлорбензола (октафторнафталина).

ГСО 4254-88 состава додекана.

ГСО 3868-87 0,1 - 0,19% метана в азоте.

ГСО 5853-91 10 млн⁻¹ метана в гелии; ГСО 5865-91 50 млн⁻¹ метана в гелии

ДМС – диметилсульфид.

Перфторбутиламин по ТУ 6-02-2-618-80.

Газообразный гелий по ТУ 51-940-80.

Газообразный азот по ГОСТ 9293-74.

н-гексан по ТУ 6-09-3375-78.

изо-октан по ГОСТ 12433-83.

Допускается применять другие средства поверки, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящих рекомендациях.

3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
– атмосферное давление, кПа	84 ÷ 106,7
– относительная влажность воздуха, %	30 ÷ 90
– напряжение переменного тока, В	220 ± 22
– частота сети, Гц	50 ± 1

3.2. Газовый хроматограф должен быть оборудован одним или несколькими устройствами ввода пробы и (дополнительно) автодозатором. К устройствам ввода пробы и автодозаторам относятся:

- инжектор для насадочных колонок,
- инжектор для капиллярных колонок с делением потока,
- программируемый инжектор для капиллярных колонок для ввода на колонку,
- программируемый инжектор для ввода с делением потока,
- краны дозаторы для ввода газовых и жидких проб,
- автодозатор жидких проб,
- автоматический дозатор равновесного пара,
- автоматический дозатор для термической десорбции (термодесорбер).

Таблица 2

	ПВД	ЭЗД/ЭПД	ДТП	ФИД	ДИПР	ТИД	ПФД	МСД	ХЛД/АМД
Насадочная колонка	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, Molsieve 5A 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	2м 2мм стальная, 10% OV-101 на Cromosorb W 80/100 или аналогичная	-	Специализированные колонки для анализа серосодержащих веществ
Капиллярная колонка	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мкм PE-1 или аналогичная	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мкм PE-1 или аналогичная	30м 0,53мм 1мкм PE-1	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мкм PE-1 или аналогичная	30х 0,32мм PE-Molsieve PLOT или аналогичная	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мкм PE-1 или аналогичная	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мкм PE-1 или аналогичная	30м 0,25мм, PE-5MS или аналогичная	30м 0,32мм 4мкм PE-1
Расход газа-носителя в: - насадочной колонке	гелий 20 см ³ /мин	азот 20 - 26 см ³ /мин	гелий 20 см ³ /мин (канал сравнения 20 см ³ /мин)	гелий 24...26 см ³ /мин	гелий 20...30 см ³ /мин	гелий 20 см ³ /мин	гелий 20 см ³ /мин		гелий 20 см ³ /мин
- капиллярной колонке	гелий 0,5 см ³ /мин	гелий, азот 0,5 см ³ /мин		гелий, азот 0,5 см ³ /мин	гелий 0,5 - 5 см ³ /мин	гелий 0,5 см ³ /мин	гелий 0,5 см ³ /мин	гелий 0,5 - 1,0 см ³ /мин	гелий 0,5 - 5 см ³ /мин
Газ поддува	-	Азот >30 см ³ /мин	-	Азот <10 см ³ /мин	-	-	-	-	-
Расход водорода для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор									
Расход воздуха для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор									
Температура инжектора, °C	250								
Температура детектора, °C	300	375	100	250	250	250	300	-	-
Температура термостата колонок, °C	80	80	80	70	70	100	90	Программа до 250	Программа до 250
Температура печи для сжигания газов, °C	-	Для ЭПД 800 - 1000	-	-		-	-	-	800 - 1000
Диапазон усилителя	1	1	4	1	1	1	1		1
Ослабление сигнала	8	4/8	32	1	8	1	1		1

3.3. Подготовительные работы выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

3.4. Перед проведением поверки готовят контрольные смеси, назначение и содержание анализируемых компонентов которых приведены в таблице 3, допускается использование генераторов ГСО по ГОСТ 8.578-2002 с источниками микропотока.

Таблица 3

Наименование смеси	Содержание анализируемого компонента	Детектор
1. Гексадекан в н-гексане	(3-5) 10 ⁻³ мг/см ³	ПВД
2. Линдан в изо-октане	(3,3-5,0) · 10 ⁻⁵ мг/см ³	ЭЗД/ЭПД
3. Гексадекан в н-гексане	(3-5) 10 ⁻² мг/см ³	ДТП
4. Бензол в н-гексане	(2,0-3,0) · 10 ⁻³ мг/см ³	ФИД
5. Метан в гелии	(3,0-5,0) · 10 ⁻⁴ % об	ДИПР

6. Малатион в изо-октане	$1 \cdot 10^{-3}$ мг/см ³	ПФД, ХЛД, АМД
7. Метафос в изо-октане	$(1,5-2,0) \cdot 10^{-3}$ мг/см ³	ТИД
8. Додекан в изо-октане	0,01 мг/см ³	МСД
9. Гексахлорбензол в изо-октане	$1 \cdot 10^{-5}$ мг/см ³	МСД
9а. Октафторнафталин в изо-октане	$1 \cdot 10^{-5}$ мг/см ³	МСД
10. н-Октан	10 мкл/мл	ПИД
11. н-Нонан	100 мкл/мл	ДТП
12. Тиофен	0,025 мкл/мл	ПФД, ХЛД, АМД
13. н,н-Диметиланилин	0,01 мкл/мл	ТИД
14. Перхлорэтан	0,00062 мкл/мл	ЭЗД

4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

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

4.2. Опробование

4.2.1. Определение предела детектирования.

При проверке детектора ДТП используют газ-носитель гелий, при проверке других детекторов – азот, гелий или аргон. Все подключения, задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией.

4.2.2. Для определения предела детектирования с помощью дозатора (шприца) или автосамплера в хроматограф вводят контрольную смесь (Таблица 3), соответствующую проверяемому детектору.

Предел детектирования детекторов $C_{\min}$, г/с (кроме ДТП) рассчитывают по формуле:

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}} \cdot 1 / A$$

для ДТП в г/см³ – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}} \cdot 1 / A ,$$

где: G – масса контрольного компонента, г;

Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора или с помощью системы обработки данных, при этом колебания, имеющие характер одиночных импульсов, не учитываются, мкВ.

$\bar{S}$ – среднее арифметическое значение площади пика, мкВ·с;

$V_{\text{гн}}$ – расход газа-носителя, см³/с.

A – ослабление сигнала.

G при использовании жидкой пробы определяют по формуле:

$$G = V_{жс} \cdot C_n \cdot C_o \cdot K$$

где: $V_{жс}$ – объем контрольной смеси, см³;

C_n – массовая концентрация контрольного компонента, г/см³;

C_o – коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в метафосе, равный соответственно 0,118 и 0,122. В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

K – коэффициент деления для капиллярного инжектора

При использовании газовой пробы массу контрольного компонента, например, пропана G определяют по формуле:

$$G_z = V_z \cdot \frac{0.01P \cdot M \cdot C_z}{R(t + 273)}$$

Для концентраций в %:

$$G_z = V_z \cdot \frac{M \cdot C_{z ppm}}{24,5} \cdot 10^{-9}$$

Для концентраций в млн⁻¹ (ppm):

при 25°C и 101 кПа.

где	V_z	- объем газовой пробы, мл;
	P	- атмосферное давление, Па;
	M	- молекулярная масса, $M = 44$ г/моль (пропан);
	C_z	- объемная доля 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 термостата, °C.

Полученные значения предела детектирования детекторов должны быть не более:

для ПИД - $5 \cdot 10^{-12}$ г/с по гексадекану;

для ЭЗД - $5 \cdot 10^{-14}$ г/с по линдану;

для ДТП - $5 \cdot 10^{-9}$ г/с по гексадекану;

для ФИД - $5 \cdot 10^{-12}$ г/с по бензолу;

для ЭПД - $5 \cdot 10^{-13}$ г/с по линдану;

для АФД (ТИД) - $2 \cdot 10^{-12}$ гР/с в пересчете на содержание фосфора;

для ПФД - $1 \cdot 10^{-12}$ гР/с в пересчете на содержание фосфора;

для ПФД - $3 \cdot 10^{-11}$ гS/с в пересчете на содержание серы;

для ХЛД - $5 \cdot 10^{-13}$ гS/с в пересчете на содержание серы;

для АМД - $5 \cdot 10^{-13}$ гS/с в пересчете на содержание серы;

для ДИПР - $5 \cdot 10^{-5}$ % об.доля, по метану.

4.2.3. Определение отношения сигнал/шум масс-селективного детектора.

Определение отношения сигнал/шум МСД выполняют при дозировании 1 мкл смеси № 9.

С помощью системы обработки данных определяют высоту хроматографического пика в мкВ (h), а также уровень шумов по п. 4.2.2.

Отношение сигнал/шум определяют по формуле:

$$N = \frac{h}{\Delta_x}$$

Полученное значение должно быть не менее 10:1.

4.2.4. Определение разрешения масс-селективного детектора.

Определение разрешения МСД выполняют, подсоединяя колбу с перфторбутиламином к устройству прямого ввода проб в источник ионов ХМС, осуществляют напуск вещества и регистрируют масс-спектр (режим ионизации электронным ударом при максимальной интенсивности характерных пиков).

Измеряют ширину пиков (в усл. ед. или мм) с M/z 69 и 502 на уровне, соответствующем 10% высоты, определяют масштаб шкалы масс и находят значения ширины пика в а.е.м..

Полученные значения ширины пиков не должны превышать 1 а.е.м.

4.3. Определение метрологических характеристик

4.3.1. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала.

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, используя контрольные смеси №№ 1-8 (таблица 3). Условия выполнения измерений должны соответствовать п.3.1.

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

4.3.1.2. Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

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

где: X_i – i -ое значение площади пика.

Значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала не должны превышать, %

для ПИД	- 2
для ЭЗД	- 4
для ДТП	- 2
для ДИПР	- 5
для ФИД	- 4
для ЭПД	- 4
для АФД (ТИД)	- 4
для ПФД	- 5
для МСД	- 5
для ХЛД	- 5
для АМД	- 5.

4.3.2. Определение относительного изменения выходного сигнала за 48 (8) часов непрерывной работы.

Условия измерения аналогичны, описанным в п.3.1. Проводят операции, описанные в п.4.3.2. Через 48 часов непрерывной работы повторяют измерения по п.4.3.2. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы до 8 часов.

Относительное изменение выходного сигнала за 48 (8) часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

$$\delta_t = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100$$

Значения относительного изменения (%) выходного сигнала (площади, высоты пиков) не должны превышать для детекторов:

для ПИД	- 4
для ЭЗД	- 8
для ДТП	- 6
для ДИПР	- 8
для ФИД	- 8
для ЭПД	- 6
для АФД (ТИД)	- 6
для ПФД	- 8
для МСД	- 5
для ХЛД	- 8
для АМД	- 8.

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1. Результаты поверки хроматографа заносят в протокол по форме Приложения 2.

5.2. Результаты поверки хроматографа с двумя и более детекторами заносят в отдельные протоколы для хроматографа с каждым из детекторов.

5.2. Положительные результаты поверки хроматографа оформляют выдачей свидетельства в соответствии с ПР 50.2.006.

5.3. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей рекомендации, к эксплуатации не допускают. Хроматографы изымают из обращения, свидетельство о

поверке изымают и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с ПР 50.2.006.

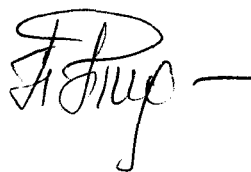
5.4. После ремонта хроматографы подвергают поверке.

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



Ш.Р.Фаткудинова

Инженер отдела ФГУП "ВНИИМС"



П.В.Тихонов

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
(рекомендуемое)**Методика приготовления и аттестации контрольных смесей**

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

Диапазон содержания контрольного компонента – от $5,10^{-5}$ до 1 мг/см^3 . Относительная погрешность массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

1. Средства измерений, материалы и реактивы.

Пипетки 1–1–2–0,5(1, 2, 5, 10) ГОСТ 29227-91;

Колбы мерные 2–100(25, 50)–2 ГОСТ 1770–91;

Весы лабораторные 2 кл. по ГОСТ 24104–80, верхний предел взвешивания 200 г.
ГСО 7289-96 состава гексадекана.

ГСО 7141-95 состава бензола.

ГСО 1855-91П состава линдана.

ГСО 1854-91П состава метафоса.

ГСО 7309-96 состава раствора малатиона в ацетоне.

ГСО 7495-98 состава гексахлорбензола (октафторнафталина).

ГСО 4254-88 состава додекана.

ГСО 3868-87 метан 0,196% в гелии или азоте.

ДМС – диметилсульфид.

Перфторбутиламин по ТУ 6-02-2-618-80.

Газообразный гелий по ТУ 51-940-80.

Газообразный азот по ГОСТ 9293-74.

н-гексан по ТУ 6-09-3375-78.

изо-октан по ГОСТ 12433-83.

2. Процедура приготовления контрольных смесей.

2.1. Контрольные смеси в диапазоне от 1 до 10 мг/см^3 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 приготовленной смеси, см^3 .

2.2. Исходные вещества, используемые для приготовления контрольной смеси, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

2.3. Температура окружающей среды при приготовлении контрольных смесей не должна изменяться более, чем на 4°C .

2.4. Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 мл. Результат взвешивания записывают до третьего десятичного знака.

2.5. В мерную колбу вносят около 100 контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

2.6. Вычисляют массу контрольного компонента (m) в мг.

$$m = m_2 - m_1.$$

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

2.8. Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по п. 1.1.

2.9. Контрольные смеси с содержанием контрольного компонента менее 1 мг/см³ 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/см³.

2.10. 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.

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

3. Хранение контрольных растворов.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРОТОКОЛ

первичной / периодической поверки

от « _____ » _____ года

Средство измерений:

Газовый хроматограф с детектором

Наименование СИ, тип (если в состав СИ входят несколько автономных блоков)

то приводят их перечень (наименования) и типы с разделением знаком «косая дробь» /

Заводской № _____

№/№ _____

Заводские номера блоков

№/№ _____

Принадлежащее _____

Наименование юридического лица, ИНН, КПП

ИНН

КПП

Поверено в соответствии с методикой поверки

Хроматографы газовые модели

AUTOSYSTEM XL, CLARUS 500/600 фирмы «PERKINELMER INC.», США.

Наименование документа на поверку, кем утвержден (согласован), дата

Утверждена ФГУП ВНИИМС в 2007 году.

С применением эталонов:

(наименование, заводской №, разряд, класс точности или погрешность)

При следующих значениях влияющих факторов:

Влияющие факторы, перечисленные в методике поверки, находятся в допустимых пределах

(приводят перечень и значения влияющих факторов, нормированных в методике поверки)

Получены результаты поверки метрологических характеристик:

1. Предел детектирования:

(приводят данные: требования методики поверки/ фактически получено при поверке)

Нормируемое значение не более

2. Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала:

Нормируемое значение не более

3. Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы:

Нормируемое значение не более

Рекомендации:

Признать пригодным для применения по МВИ

Средство измерений признать пригодным (или непригодным) для применения

Исполнители _____

Подписи, ФИО, должность