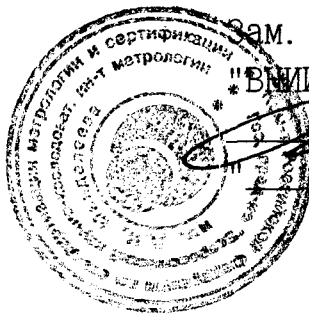


СОГЛАСОВАНО



Зам. директора ГП

"ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"

В. С. Александров

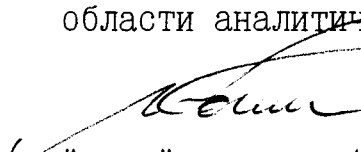
" " 1997 г.

ИНСТРУКЦИЯ ПО ПОВЕРКЕ
хроматографов газовых промышленных PHOTOVAC
Фирма "Perkin Elmer Corporation", США

ИП-145-97

и.р. 15946-02

Руководитель лаборатории
Государственных эталонов в
области аналитических измерений

 Л. А. Конопелько
" " 1997 г.

г. Санкт-Петербург
1997 г.

Настоящая инструкция распространяется на газовые хроматографы модели AutoSystem XL, Clarus 500 фирмы "Perkin Elmer Corporation", 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 методических указаний	Обязательное проведение операции при	
		выпуске и после ремонта	эксплуатации
Внешний осмотр	4.1.	да	да
Опробование:	4.2.	да	да
– определение предела детектирования	4.2.1.	да	да
- определение отношения сигнал/шум МСД	4.2.2.	да	да
- определение разрешения МСД	4.2.3.	да	да
Определение метрологических характеристик:	4.3.	да	да
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов	4.3.1.1.– 4.3.1.2.	да	да
– определение относительного изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы	4.3.2.	да	да

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки применяют следующие материалы и реактивы:

Стандартные образцы состава веществ:

ГСО 7289-96 состава гексадекана.

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.

ГСО 4254-88 состава додекана.

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

Таблица 2

	ПВД	ЭЗД	ДТП	ФВД	ЭПД	ТВД	ПВД	МСД	ХЛД
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, 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
Капиллярная колонка	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мм РЕ-1 или аналогичная	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мм РЕ-1 или аналогичная	-	-	-	-	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мм РЕ-1 или аналогичная	30м 0,25мм, J&W DB-5MS или аналогичная	12м х 0,22мм, DB-1 или 12х 0,2мм х 0,33 мм РЕ-1 или аналогичная
Расход газонесителя в: - насадочной колонке	гелий 20 см³/мин	азот 20 см³/мин	гелий 20 см³/мин (канал сравнения 20 см³/мин)	гелий 24...26 см³/мин	гелий 24...26 см³/мин	гелий 20 см³/мин	гелий 20 см³/мин		гелий 20 см³/мин
- капиллярной колонке	гелий 0,5 см³/мин	гелий, азот 0,5 см³/мин		гелий, азот 0,5 см³/мин		гелий 0,5 см³/мин	гелий 0,5 см³/мин	гелий 30...40 см³/с	гелий 0,5 см³/мин
Давление в колонке	6 psi 41,1 кПа	-	-	-	6 psi 41,1 кПа	-			
Расход водорода для: - насадочной колонки	40...45 см³/мин	-	-	-	24...26 см³/мин	1,49...2,01 см³/мин	76...84 см³/мин	-	75...100 см³/мин
- капиллярной колонки	40...45 см³/мин				24...26 см³/мин	1,49...2,01 см³/мин	76...84 см³/мин		75...100 см³/мин
Расход воздуха для: - насадочной колонки	404...450 см³/мин	-	-	-	-	95...105 см³/мин	85...95 см³/мин	-	10...40 см³/мин
- капиллярной колонки	404...450 см³/мин					95...105 см³/мин	85...95 см³/мин		10...40 см³/мин

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	250	-
Температура печи для сжигания газов, °C	-	-	-	-	-	-	-	-	800

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

3.3. Перед проведением поверки готовят контрольные смеси, назначение и содержание анализируемых компонентов которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование смеси	Содержание анализируемого компонента	Детектор
1. Гексадекан в н-гексане	(0,033-0,060) масс. доля, %	ПВД
2. Линдан в изо-октане	$(3,3-5,0) \cdot 10^{-5}$ мг/см ³	ЭЗД
3. Гексадекан в н-гексане	(0,033-0,060) масс. доля, %	ДТП
4. Бензол в н-гексане	$(2,0-3,0) \cdot 10^{-3}$ мг/см ³	ФВД
5. Линдан в изо-октане	$(3,3-5,0) \cdot 10^{-5}$ мг/см ³	ЭПД
6. Малатион в изо-октане	1 мг/дм ³	ПФД, ХЛД
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	0,01 млн ⁻¹	МСД

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

При опробовании определяют предел детектирования.

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

4.2.1. Для определения предела детектирования с помощью дозатора (шприца) или автосамплера в хроматограф вводят контрольную смесь объемом 1 мкл, соответствующую проверяемому детектору.

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

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{S},$$

для ДТП в г/см³ – по формуле

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

где: G – масса контрольного компонента, г;

Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное в течение 10 мин непрерывной работы хроматографа измерительным прибором, подключенным к выходу усилителя выходного сигнала детектора, В;

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

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

G определяют по формуле

$$G = V_{\text{жс}} \cdot C_{\text{н}} \cdot C_{\text{о}},$$

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

$C_{\text{н}}$ – массовая концентрация контрольного компонента, г/см³;

$C_{\text{о}}$ – коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в метафосе, равный соответственно 0,118 и 0,122. В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

или по формуле:

$$G = 0,01 \cdot V_{\text{жс}} \cdot \rho \cdot C_{\text{м}},$$

где:

$V_{\text{жс}}$ – объем контрольной смеси, см³;

$C_{\text{м}}$ – массовая доля контрольного компонента, %;

ρ – плотность растворителя, г/см³.

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 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.

4.2.2. 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 (h), а также уровень шумов по п. 4.2.1.

Отношение сигнал/шум определяют по формуле:

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

Полученное значение должно быть не менее 10:1.

4.2.3. 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) объемом 1 мкл вводят в хроматограф не менее 10 раз, измеряют значения выходного сигнала (площадей пиков) 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 ФИД - 4

для ЭПД - 4
 для ТИД - 4
 для ПФД - 5
 для МСД - 5
 для ХЛД - 5.

4.3.2. Определение относительного изменения выходного сигнала за 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.

Относительное изменение выходного сигнала за 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 ФИД - 8
 для ЭПД - 6
 для ТИД - 6
 для ПФД - 8
 для МСД - 5
 для ХЛД - 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.

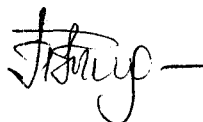
5.4. После ремонта хроматографы подвергают поверке.

Начальник отдела ВНИИМС



Ш.Р.Фаткудинова

Инженер отдела 205



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 $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/см³. 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.

Гексадекан ГСО 7289-96;

Линдан ГСО 1855-91П;

Бензол ГСО 7141-95;

Метафос ГСО 1854-91П;

Малатион ГСО 7309-96;

Гексахлорбензол ГСО 7495-98;

Додекан ГСО 4254-88;

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/см³ 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, см³.

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.