

СОГЛАСОВАНО
Директор ВНИИМС

_____ А.И.Асташенков
"___" _____ 2001 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ОАО "Цвет"
_____ С.Б.Никитин
"___" _____ 2001 г.

**ХРОМАТОГРАФ ГАЗОВЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ
"ЦВЕТ-800"**

5Е1.550.205 МП
Методика поверки

Главный метролог
_____ И.М. Савинов
"___" _____ 2001 г.

Начальник НПК
_____ Н.П.Манякин
"___" _____ 2001 г.

Настоящая методика поверки (МП) распространяется на хроматограф газовый аналитический "Цвет-800" и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок. Методика поверки составлена на основе Рекомендации МИ 2402-97.

Хроматограф "Цвет-800" является индивидуально градуируемым измерительным средством (системой), выпускаемым из производства с ненормируемым диапазоном измерений по ГОСТ 26703-93 группа ЛСХ. Хроматограф подлежит комплектной поверке.

Межповерочный интервал - один год.

Хроматограф "Цвет-800" может комплектоваться несколькими детекторами. Для многодетекторных моделей допускается проводить периодическую поверку с теми детекторами (детектором), с которыми эксплуатируется хроматограф на данном предприятии в течение межповерочного интервала.

В хроматографе предусмотрены два независимых варианта регистрации выходных сигналов: цифровой - с компьютерной обработкой и распечаткой результатов и аналоговый - с записью хроматограммы потенциометром со шкалой 1 мВ (например, типа КСП-4).

Первичной поверке подлежат оба варианта регистрации, периодическую поверку допускается проводить только с одним (любым) вариантом регистрации, с которым эксплуатируется данный хроматограф в течение межповерочного интервала.

Если хроматограф при выпуске из производства укомплектован газовым краном-дозатором, первичная поверка производится как при дозировании жидкости микрошприцем через испаритель, так и при введении газовой пробы краном-дозатором.

Если хроматограф эксплуатируется при дозировании жидких проб через испаритель, допускается проводить его периодическую поверку только по жидким контрольным смесям. Если хроматограф эксплуатируется при дозировании газов (паров) краном-дозатором допускается проводить его периодическую поверку только с использованием поверочных газовых смесей (ПГС).

С.3 5Е1.550.205 МП

1 ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 - Перечень операций при поверке хроматографа

Наименование операции	Номер пункта поверки	Обязательность проведения операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	эксплуатации и хранении
1 Внешний осмотр	3.1	да	да	да
2 Опробование	3.2	да	да	да
3 Определение метрологических характеристик:	3.3			
3.1 относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала;	3.3.1	да	да	да
3.2 изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы;	3.3.2	да ²⁾	да	да ¹⁾
3.3 погрешности коэффициентов деления выходного сигнала;	3.3.3	да	да	да ¹⁾
3.4 погрешности результатов измерений	3.3.4	нет	нет	да ³⁾
<p>¹⁾ - при отсутствии нормативно-технической документации (далее - НТД) по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом;</p> <p>²⁾ - для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям;</p> <p>³⁾ - при наличии НТД по ГОСТ 8.563-84 на методику выполнения измерений.</p>				

1.2 При проведении поверки должны быть применены следующие средства поверки:

- блок дозирования газов БДГ-182 5Е3.620.182, (БДГ-184 5Е3.620.184);
- микрошприц типа МШ-10 по ТУ 5Е2.833.106, максимальный объем доз 10 мкл, погрешность $\pm 5\%$;

– смесь пропана с гелием или азотом, диапазон содержания пропана 0,19-3,3 % об., погрешность аттестации 10 % (допускается использовать по ТУ 6-16-29-56 ПГС 2 разряда);

- секундомер типа СДПР-1-2-010 по ТУ 25-1819.003;
- линейка класса точности 1 по ГОСТ 427-75;
- измерительная лупа типа ЛИ-3-10Х по ГОСТ 25706-83;
- гексан “ХЧ” по ТУ 6-09-3375 (99 %);
- гептан ГСО 2584-80 (99,7 %);
- нонан “Ч” по ТУ 6-09-26-485;
- ацетон “ОСЧ” по ТУ 6-09-3513 (99,8%);
- линдан ГСО 1855-80 (99,8 %);
- метафос ГСО 1854-80 (98,5 %);
- бензол в ампулах по ТУ 6-09-779.

Указанные средства поверки должны быть поверены или аттестованы в соответствии с ПР 50.2.006-94.

Допускается применять другие средства поверки, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей методике поверки.

Жидкие контрольные смеси для поверки изготавливаются весообъемным методом на основе названных ГСО по прилагаемой инструкции (см. Приложение А).

1.3 При проведении поверки применяют следующие вспомогательные средства и материалы:

- бюретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 20292-74;
- газохроматографическая колонка;
- хроматон N=AW HMDS или N=AW DMCS, фракция 0,16-0,25 мм, пропитанный 3-5 % жидкой стационарной фазой SE-30 (силиконовое масло);
- хроматон N-AW фракция 0,16-0,20 мм, пропитанный 15 % Apiezon L;
- силохром С-80 “ХЧ” по ТУ 6-09-17-48;
- гелий марки А или Б по ТУ 51-940 ;
- азот технический по ГОСТ 9293-74;
- азот особой чистоты по ГОСТ 9293-74 или азот ПНГ по ТУ 21-39;
- водород технический марки А по ГОСТ 3022-80;
- воздух технический по ГОСТ 17433-80.

2 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

2.1 При проведении поверки должны быть соблюдены нормальные условия по ГОСТ 26703:

температура окружающей среды - (20 ± 5) °С;

относительная влажность - от 30 до 80 %;

атмосферное давление - от 84 до 106 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.), изменяющееся в процессе поверки не более чем на ± 5 кПа ($\pm 3,75$ мм рт.ст.);

напряжение переменного тока - (220 ± 5) В;

частота переменного тока - (50 ± 1) Гц;

давление газа-носителя – от 0,2 до 0,3 МПа (от 2 до 3 кгс/см²);

водорода - 0,10 МПа (1,0 кгс/см²);

воздуха - 0,14 МПа (1,4 кгс/см²);

колебание давления газов не более ± 3 %.

2.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

– при отсутствии НТД на методику выполнения измерений – подготовка колонок, проверка герметичности газовых линий, приготовление контрольных смесей по приложению А, выведение хроматографа на испытательный режим, указанный в пунктах раздела 3 настоящей МП;

– при наличии НТД на методику выполнения измерений – подготовка колонки, приготовление градуировочной смеси, проверка герметичности газовых линий и выведение хроматографа на рабочий режим, предусмотренные методикой выполнения измерений.

Подготовительные операции, в частности включение хроматографа и выведение на режим, а также работу с хроматографом, следует проводить в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф.

2.3 Требования безопасности – по ГОСТ 26703-93 и руководству по эксплуатации на хроматограф.

3 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;
- четкость маркировки блоков, органов управления и разъёмных соединений;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

3.2 Опробование

3.2.1 Операция опробования предусматривает измерение значения дрейфа нулевого сигнала (при аналоговом варианте работы), уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала и измерение значения предела детектирования (минимальной измеряемой концентрации контрольного вещества в стандартном режиме). Последнее выполняется косвенным методом по результатам измерений уровня флуктуационных шумов и величины выходного сигнала детектора при введении известного количества контрольного вещества.

3.2.2 Метод измерения уровня флуктуационных шумов зависит от используемого варианта обработки сигнала детектора (цифрового или аналогового), а режим работы хроматографа – от типа детектора.

3.2.3 В цифровом варианте уровень шумов для всех детекторов определяется как среднее арифметическое значение высот шумовых сигналов, зарегистрированных системой обработки. При этом систему обработки (персональный компьютер) подключить к разъему "ВЫХОД 2" на блоках БИД-45-02 и БПД-104-01 (далее БИД и БПД). Хроматограф вывести на режим, соответствующий для каждого типа детектора и выполнить следующие операции при работе в операционной системе WINDOWS (версия программного обеспечения Цвет-Аналитик):

- выбрать закладку "ПРИБОР";
- в строке индикатора "Т1", поле "ДЛИТЕЛЬНОСТЬ" задать 60 секунд;
- выбрать тип детектора и входное сопротивление БИД (для ионизационных детекторов);
- провести запись выходного сигнала на ПК, нажав кнопку "АНАЛИЗ" на аналитическом блоке
- установить на участок хроматограммы графические указатели, между которыми будет выполнена операция расчета шумов;

С.7 5Е1.550.205 МП

– нажать кнопку "РАСЧЕТ ШУМА ПО УЧАСТКУ ХРОМАТОГРАММЫ МЕЖДУ КУРСОРАМИ".

В результате, в таблице на закладке "СПЕЦИАЛЬНЫЕ" в поле "СРЕДНИЙ ШУМ" появится среднее арифметическое значение высот шумовых пиков в амперах (А) для ионизационных детекторов или в вольтах (В) – для детекторе по теплопроводности (ДТП).

3.2.4 В аналоговом варианте уровень флуктуационных шумов определяется по непрерывной записи нулевого сигнала в течение 10 мин на ленте потенциометра со шкалой 1 мВ при скорости ленты 600 мм/час как максимальная амплитуда повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом (длительностью цикла) не более 10 с, т.е. как ширина полосы записи, выраженная в электрических единицах сигналов детекторов: А - для ионизационных детекторов, В - для ДТП. Допускается не учитывать кратковременные изменения нулевого сигнала, имеющие характер одиночных импульсов.

Дрейф нулевого сигнала определяется одновременно с определением уровня флуктуационных шумов и принимается равным наибольшему смещению нулевого сигнала при непрерывной регистрации на ленте автоматического потенциометра со шкалой 1 мВ в течение одного часа после выхода хроматографа на режим при скорости ленты 60 мм/час. Выражается в электрических единицах сигналов детекторов: А/час – для ионизационных детекторов, В/час – для ДТП.

3.2.5 При записи флуктуационных шумов всех детекторов аналоговым способом необходимо подключить потенциометр КСП4 через делитель Д-03 (из комплекта БИД или БПД). Делитель Д-03 подключается к разъему "ВЫХОД 1" на БИД или БПД.

Положение переключателя выходного делителя сигнала Д-03 блоков БИД и БПД не влияет на результат измерения сигнала детектора в цифровом варианте. Переключение входных измерительных резисторов, в положения 10^9 , 10^8 и 10^7 Ом уменьшает результат измерения сигнала детектора, соответственно в 10, 100 и 1000 раз.

Для выражения в электрических единицах уровня шумов и дрейфа нулевого сигнала, измеренных в аналоговом варианте, необходимо исходить из того, что выходной сигнал блока БИД при измерительном резисторе 10^{10} Ом и положении 1 переключателя делителя выходного сигнала Д-03, вызывающий полный (100 %) сигнал потенциометра со шкалой 1 мВ, соответствует току де-

тектора 1×10^{-12} А. При пересчете следует учитывать как значение измерительного резистора, так и коэффициент деления выходного сигнала.

Например, зарегистрирован уровень шума, равный 2 % шкалы потенциометра при положении переключателя входного измерительного резистора на блоке БИД - $R_{вх}=10^9$ Ом и положении 8 переключателя делителя Д-03. Соответствующий уровень шума составляет:

$$1 \times 10^{-12} \text{ А} \times 10 \times 8 \times 0,02 = 1,6 \times 10^{-12} \text{ А}$$

При использовании блока БПД при положении 1 переключателя делителя Д-03, полный (100 %) сигнал потенциометра со шкалой 1 мВ соответствует напряжению на выходе детектора 1×10^{-4} В. При пересчете следует учитывать значение коэффициента деления выходного сигнала.

Например, зарегистрирован уровень шума, равный 1 % шкалы потенциометра при положении 2 переключателя делителя выходного сигнала Д-03. Соответствующий уровень шума составляет:

$$1 \times 10^{-4} \text{ В} \times 2 \times 0,01 = 2 \times 10^{-6} \text{ В}$$

В таблице 2а приведены предельные допустимые значения уровня флуктуационных шумов для различных типов детекторов при цифровом варианте измерения.

В таблице 2б приведены значения дрейфа и уровня флуктуационных шумов для различных типов детекторов при аналоговом варианте измерения.

Таблица 2а - Допустимые значения уровней флуктуационных шумов детекторов при цифровом варианте измерения

Тип детектора	Нормируемое значение уровня флуктуационных шумов	
	А	В
1 Пламенно-ионизационный (ПИД)	1×10^{-14}	$5,2 \times 10^{-7}$
2 Электронно-захватный (ЭЗД), далее по тексту постоянной скорости рекомбинации (ДПР)	2×10^{-14}	
3 Термоионный (ТИД)	$5,2 \times 10^{-14}$	
4 Пламенно-фотометрический (ПФД)	$2,6 \times 10^{-12}$	
5 По теплопроводности (ДТП)		
6 Фотоионизационный (ФИД) с лампами:		
КсРВ	2×10^{-14}	
КрРВ	4×10^{-14}	

С.9 5Е1.550.205 МП

Таблица 2б - Допустимые значения уровней флуктуационных шумов и дрейфов нулевого сигнала детекторов при аналоговом варианте измерения

Тип детектора	Нормируемое значение уровня флуктуационных шумов		Дрейф нулевого сигнала, А/час (В/час)
	А	В	
1 Пламенно-ионизационный (ПИД)	2×10^{-14}		8×10^{-13}
2 Электронно-захватный (ЭЗД), далее по тексту - постоянной скорости рекомбинации (ДПР)	2×10^{-14}		8×10^{-13}
3 Термоионный (ТИД)	$1,6 \times 10^{-13}$		$6,4 \times 10^{-12}$
4 Пламенно-фотометрический (ПФД)	$3,2 \times 10^{-12}$		$12,8 \times 10^{-11}$
5 По теплопроводности ДТП		1×10^{-6}	4×10^{-5} В/час
6 Фотоионизационный (ФИД) с лампами:			
КсРВ	2×10^{-14}		не нормируется
КрРВ	4×10^{-14} А		не нормируется

3.2.6 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала при работе с ПИД проводить через 2 часа после включения хроматографа при следующих условиях: колонка стальная 1 м с прокаленным силиконом С-80 (зернением от 0,2 до 0,25 мм):

расход газов:

- азота и водорода — (30 ± 1) мл/мин;
- воздуха — (300 ± 10) мл/мин;

если хроматограф используется для анализа жидких проб, вводимых через испаритель, то устанавливаются следующие температуры:

- колонки — $100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- переходной камеры — $150 \text{ }^\circ\text{C}$;
- испарителя — $150 \text{ }^\circ\text{C}$;

если хроматограф используется для анализа газовых (паровых) проб, вводимых краном-дозатором, устанавливаются следующие температуры:

- колонки — $50 \text{ }^\circ\text{C}$;

C.11 5E1.550.205 МП

- азота — (от 27 до 33) мл/мин;
- водорода — (от 15 до 18) мл/мин (поджиг пламени при 25-30 мл/мин);
- воздуха — (от 160 до 180) мл/мин.

Температуры:

- колонок — 190 °С;
- испарителя — 230 °С;
- переходной камеры — 320 °С.

Положение переключателя входного сопротивления измерительного резистора БИД- $R_{вх}=10^{10}$ Ом, при аналоговом варианте обработки сигнала детектора положение 32 переключателя делителя выходного сигнала Д-03 (шкала $3,2 \times 10^{-11}$ А).

Уровень шумов, определенный цифровым способом, не должен быть более $5,2 \times 10^{-14}$ А.

Уровень шумов, определенный аналоговым способом, не должен быть более 0,5 % шкалы потенциометра, что соответствует $1,6 \times 10^{-13}$ А, а дрейф нулевого сигнала не должен быть более 20 % шкалы потенциометра ($6,4 \times 10^{-12}$ А/час).

3.2.9 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала с ПФД проводить с интерференционным фильтром на серу через 2 часа после включения хроматографа с колонкой по п.3.2.7.

Расходы газов:

- азота — (45±2) мл/мин;
- водорода — (65±2) мл/мин;
- воздуха — (100±5) мл/мин.

Температуры:

- колонки — 190 °С;
- испарителя — 230 °С;
- переходной камеры — 200 °С.

Положение переключателя входного сопротивления измерительного резистора БИД- $R_{вх}=10^9$ Ом, при аналоговом варианте обработки сигнала детектора положение 64 переключателя делителя выходного сигнала Д-03 (шкала $6,4 \times 10^{-10}$ А).

Уровень шумов, определенный цифровым способом, не должен быть более $2,6 \times 10^{-12}$ А.

Уровень шумов, определенный аналоговым способом, не должен быть более 0,5 % шкалы потенциометра, что составляет $3,2 \times 10^{-12}$ А, а дрейф нулевого сигнала не должен быть более 20 % шкалы потенциометра

($12,8 \times 10^{-11}$ А/час).

3.2.10 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала при работе с ДТП проводить через 2 часа после включения хроматографа с колонками по п.3.2.6. при следующих условиях:

расход газа-носителя - гелия — (30 ± 1) мл/мин в обеих линиях;

ток моста – 220 мА;

Если хроматограф используется для анализа жидких проб, вводимых в испаритель, то устанавливаются следующие температуры:

- колонок — 100 °С;
- детектора — 150 °С;
- испарителя — 150 °С.

Если хроматограф используется для анализа газов, вводимых краном-дозатором, то устанавливаются следующие температуры:

- колонок — 50 °С;
- детектора — 70 °С;
- крана-дозатора — 50 °С (если он обогреваемый).

Положение 2 делителя выходного сигнала Д-03 (шкала 2×10^{-4} В) - при аналоговом варианте обработки сигнала детектора.

Уровень шумов, определенный цифровым способом, не должен быть более $5,2 \times 10^{-7}$ В.

Уровень шумов, определенный аналоговым способом, не должен быть более 0,5 % шкалы потенциометра, что составляет 1×10^{-6} В. Дрейф нулевого сигнала не должен быть более 20 % шкалы потенциометра (4×10^{-5} В/час).

3.2.11 Определение уровня флуктуационных шумов при работе с ФИД с лампами типа КрРВ и КсРВ проводить по методике поверки 5Е2.722.229 МП, изложенной в приложении Г руководства по эксплуатации 5Е2.722.229 РЭ.

3.2.12 Определение сигнала детектора (площади пика контрольного вещества), необходимого для расчета предела детектирования, выполняется цифровым или аналоговым способами, соответственно варианту измерения уровня шумов. Определение с детекторами ПИД и ДТП ведется по жидким и/или газовым контрольным смесям (в зависимости от используемого варианта ввода пробы при эксплуатации хроматографа), а с детекторами ДПР, ТИД и ПФД только по жидким смесям, а с детектором ФИД при дозировании газовым краном.

В хроматограф вводят не менее 10 раз подряд одинаковый объем смеси, содержащей контрольное вещество известной концентрации, регистрируют

С.13 5E1.550.205 МП

пик контрольного вещества системой обработки (в режиме интегрирования) или записывают его потенциометром со шкалой 1 мВ.

В цифровом варианте система обработки (персональный компьютер) регистрирует площадь пика в ампер \times секунда ($A \times c$) – для ионизационных детекторов и в вольт \times секунда ($V \times c$) – для ДТП (положение переключателя выходного делителя сигнала Д-03 не влияет на результат измерения).

При аналоговой регистрации площадь определяется как произведение высоты пика, измеренной линейкой по ленте потенциометра и выраженной в амперах или вольтах (ДТП) с учетом установленных входных сопротивлений и коэффициентов деления выходного сигнала (см.п.3.2.5), на ширину пика на половине его высоты, измеренную лупой и выраженную в секундах с учетом скорости ленты регистратора. Для достижения необходимой точности измерения площади пика на хроматограмме высота пика должна быть не менее 20 % шкалы, а скорость ленты должна обеспечивать полуширину не менее 5 мм. Время удерживания пика необходимо измерять секундомером и записывать для последующего определения СКО времен удерживания.

При работе с жидкими контрольными смесями проба вводится микрошприцем при соблюдении условий, направленных на достижение максимальной сходимости величины пробы в серии измерений: проба должна вводиться одним оператором, одним и тем же микрошприцем, в неизменном темпе, с постоянной глубиной ввода и временем выдержки иглы в испарителе и т.д. Допускается производить дозирование жидкости ручным или автоматическим микродозатором, имеющим аттестованные объемы доз в диапазоне от 1 до 5 мкл. При этом выбранный режим работы хроматографа должен быть постоянным и должны соблюдаться нормальные внешние условия. При подготовке к измерениям допускается подбор температур колонок и испарителя в пределах ± 20 °С от указанных выше значений для достижения полного отделения контрольного вещества от растворителя и возможных примесей.

Для периодической поверки хроматографов, укомплектованных газовым краном-дозатором, достаточно произвести определение площади пика ПИД и ДТП только по газовым пробам.

3.2.13 Определение площади пика с ПИД и ДТП по жидкости проводят при дозировании микрошприцем контрольной смеси гептана в нонане с концентрацией 2,73 мг/мл. Объем пробы – 1 - 5 мкл. Условия определения с ПИД по п.3.2.6, с ДТП по п.3.2.10.

3.2.14 Определение площади пика с ПИД и ДТП по газу проводят при дозировании краном-дозатором ПГС пропана в азоте или в гелии (ПИД) и пропана в гелии (ДТП) с концентрацией 0,19-3,3 % об. Объем дозы крана 0,25 мл.

Условия определения с ПИД по п.3.2.6, с ДТП по п.3.2.10.

Режим работы крана автоматический или ручной.

При периодической поверке допускается использовать в качестве ПГС смесь пропана в азоте или гелии с концентрацией пропана, соответствующей НТД на методику выполнения измерений при условии, что погрешность аттестации концентрации не превышает 10 %.

3.2.15 Определение площади пика с ДПР проводят при дозировании контрольной смеси линдана в гексане с концентрацией 2×10^{-5} мг/мл. Объем пробы 3-5 мкл. Условия определения по п.3.2.7.

3.2.16 Определение площади пика с ТИД проводят при дозировании контрольной смеси метафоса в ацетоне с концентрацией 0,001 мг/мл. Условия определения по п.3.2.8 (по фосфору). Объем пробы 2-5 мкл.

3.2.17 Определение площади пика с ПФД проводят при дозировании контрольной смеси метафоса в ацетоне с концентрацией 0,01 мг/мл. Условия определения по п.3.2.9 (по сере). Объем пробы 3-5 мкл.

3.2.18 Определение площади пика с ФИД проводят по методике поверки 5Е2.722.229 МП.

3.2.19 Предел детектирования (C_{\min} , г/мл) рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot G}{S \cdot Q}, \quad (1)$$

где ΔX - экспериментально полученное значение уровня флуктуационных шумов при цифровом и при аналоговом вариантах регистрации флуктуационных шумов А(В);

G - масса введенного контрольного вещества, г ;

Q - расход газа-носителя, мл/с;

S - средняя площадь пика из 10 измерений в А x с (В x с) при цифровом варианте определения площади; при аналоговом варианте определения площади $S = H_{\text{АНАЛ}} \cdot t$, где $H_{\text{АНАЛ}}$ – высота пика контрольного вещества, А или В, измеренная на ленте потенциометра с учетом коэффициентов деления сигнала детектора; t – время длительности пика на половине высоты, сек, измеренное на ленте с учетом ее скорости.

Массу введенного жидкого вещества рассчитывают по формулам:

$$G = C_o \cdot V_g \quad \text{для ПИД, ДПР и ДТП}, \quad (2)$$

$$G = 0,118 \cdot C_o \cdot V_g \quad \text{для ТИД (по фосфору)}, \quad (3)$$

C.15 5E1.550.205 МП

$$G = 0,112 \cdot C_o \cdot V_g \text{ для ПФД (по сере),} \quad (4)$$

где C_o - концентрация контрольного вещества, г/мл;

V_g - объем введенной шприцем пробы, мл.

Рассчитанные значения предела детектирования при обработке сигнала ПК не должны превышать, г/мл:

4×10^{-12} - для ПИД, 4×10^{-14} - для ДПР, 2×10^{-14} - для ТИД,
 $2,6 \times 10^{-12}$ - для ПФД, 1×10^{-9} - для ДТП, 4×10^{-12} - для ФИД (КсРВ),
 5×10^{-14} - для ФИД (КрРВ).

Рассчитанные значения предела детектирования при аналоговом способе обработки сигнала не должны превышать, г/мл:

1×10^{-11} - для ПИД, 4×10^{-14} - для ДПР, 1×10^{-13} - для ТИД,
 $2,6 \times 10^{-12}$ - для ПФД, 2×10^{-9} - для ДТП, 4×10^{-12} - для ФИД (КсРВ),
 5×10^{-14} - для ФИД (КрРВ).

При дозировании газовой смеси краном-дозатором массу пропана в дозе рассчитывают по его концентрации C_o (% об.) в поверочной смеси и объему дозы V_g (мл) крана с учетом температуры T (K) крана и давления в дозе P (мм рт.ст.) по формуле

$$G = \frac{7,06 \cdot 10^{-6} \cdot P \cdot C_o \cdot V_g}{T}, \quad (5)$$

а массу бензола в дозе (для ФИД) рассчитывают по формуле (1) приложения Г руководства по эксплуатации 5E2.722.229 РЭ.

3.3 Определение метрологических характеристик

3.3.1 Определение значений относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала проводят в изотермическом режиме для высот, площадей пиков и времени удерживания контрольных веществ:

1) при первичной поверке при дозировании жидкости микрошприцем - со всеми детекторами, входящими в комплект поставки хроматографа, при периодической поверке - только с используемыми детекторами;

2) при первичной поверке при дозировании газа - с детекторами ПИД, ФИД и ДТП, если хроматограф укомплектован краном-дозатором, при периодической поверке – только с используемым детектором.

Для многодетекторного комплекта поставки хроматографа допускается проводить определение СКО времени удерживания только при работе с одним

детектором, как правило, с ПИД при дозировании жидкости. При периодической поверке хроматографа, эксплуатируемого только с газовым краном-дозатором, допускается проводить определение СКО высот и площадей пиков с ДИП и/или ДТП только при дозировании газа краном в автоматическом или ручном режиме.

Предварительно рекомендуется ввести не менее пяти проб контрольного вещества для насыщения колонки, затем произвести последовательно десять или более дозирования. Расчет относительного СКО вести по 10 последним результатам анализа.

Выходные сигналы регистрируются системой обработки - персональным компьютером или записываются на ленте потенциометра со шкалой 1мВ (аналоговый вариант).

Для определения СКО выходных сигналов хроматограф выводится на заданный режим. Относительное СКО (d_x , %) выходных сигналов рассчитывают по формуле

$$d_x = \frac{100}{\bar{X}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}, \quad (6)$$

где \bar{X} - среднее арифметическое значение выходного сигнала;

X_i - выходной сигнал в i -том измерении (площадь, высота пика, время удерживания) при цифровом способе обработки и высота пика, время удерживания при аналоговом способе обработки.

Для расчета СКО выходных сигналов следует использовать результаты измерений высоты, площади и времени удерживания, полученные: для ПИД и ДТП - по п.3.2.13 и 3.2.14, для ДПР - по п.3.2.15, для ТИД - по п.3.2.16, для ПФД по п.3.2.17 и для ФИД - по п.3.2.18.

Значения относительного СКО высот и площадей пиков не должно превышать:

0,5 % - при дозировании газовым краном с ПИД и ДТП в автоматическом режиме работы;

1,0 % - в ручном режиме работы крана;

1,0 % - при дозировании газовым краном с ФИД - Ф (лампы КрРВ и КсРВ) и ФИД - К (лампа КрРВ);

6,0 % - при дозировании газовым краном с ФИД - К (лампа КсРВ);

2,0 % - при дозировании жидкости микрошприцем с ПИД и ДТП;

4,0 % - с детекторами ДПР и ТИД;

5,0 % - с детектором ПФД.

С.17 5Е1.550.205 МП

Значение относительного СКО времен удерживания не должно превышать 1,0 % при работе с любым детектором.

3.3.2 Определение изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа проводят при первичной поверке для высот, площадей пиков и времени удерживания контрольных веществ (при цифровом способе обработки сигнала) и для высот и времени удерживания (при аналоговом способе обработки сигнала) при дозировании жидкости микрошприцем со всеми детекторами и, если хроматограф укомплектован краном-дозатором, при дозировании газов с ПИД, ФИД и ДТП. При периодической поверке многодетекторного хроматографа допускается проводить определение только с используемыми детекторами. Для хроматографа, эксплуатируемого только с газовым краном, допускается проводить определение только с ПИД, ФИД и/или ДТП при дозировании газа краном в автоматическом или ручном режиме. В цифровом режиме площадь, высота и время удерживания пика регистрируется системой обработки, а в аналоговом режиме высота пика определяется по хроматограмме, записанной на ленте потенциометра со шкалой 1 мВ, время удерживания измеряется секундомером.

Условия и режимы определения аналогичны изложенным в п.3.3.1. Жидкие контрольные смеси объемом не менее 50 мл во время определения следует хранить в герметичной посуде в холодильнике. При работе с газовыми смесями необходимо следить за сохранением начального давления на входе в кран-дозатор.

Перед началом определения рекомендуется провести 8-часовой прогон хроматографа с периодическим дозированием контрольной смеси для насыщения колонки, после чего проводят не менее 5 измерений выходных сигналов контрольного вещества и находят их среднее начальное значение \bar{X}_O . Через каждые 8 часов рекомендуется провести не менее 5 дозирования контрольного вещества. Через 48 часов непрерывной работы хроматографа (без корректировки его рабочего режима) повторяют измерение выходных сигналов и находят их среднее конечное значение \bar{X}_t . Изменение выходного сигнала (d_{X_t} , %) за 48 часов рассчитывают по формуле

$$d_{X_t} = \frac{X_t - X_O}{X_O} \cdot 100 \quad (7)$$

Изменения выходных сигналов контрольного вещества не должны превышать ± 4 % - с ПИД и ДТП, ± 10 % - с ДПР, ТИД и ПФД и ± 12 % - с ФИД.

Примечание - Необходимость непрерывной работы устанавливают метрологические службы, осуществляющие поверку хроматографа. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы.

3.3.3 Определение погрешности коэффициентов деления выходного сигнала делителя Д-03 проводится только при использовании аналоговой регистрации сигнала.

Для проверки относительной погрешности коэффициента деления выходного сигнала делителя Д-03 собрать схему согласно рисунку 1.

Включить блок БИД и цифровой вольтметр в сеть. Переключатель "Измерительные резисторы" поставить в положение " 10^{10} Ом". Измерения проводить через час после включения приборов. Ручкой КОМПЕНСАЦИЯ установить на разъеме "ВЫХОД 1 (0-10В)" напряжение $U=8 \text{ В} \pm 5\%$ по цифровому вольтметру.

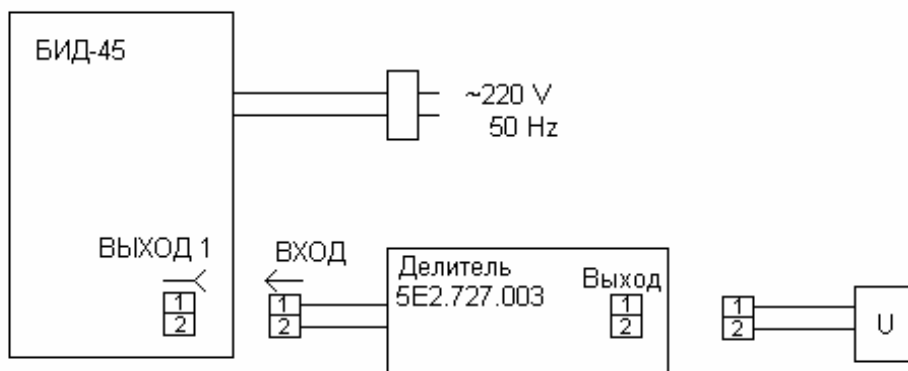


Рисунок 1 - Схема проверки погрешности коэффициентов деления выходного сигнала делителем Д-03 5E2.727.003

Установить переключатель выходного сигнала делителя Д-03 в положение "1". Измерить величину выходного напряжения $U_{\text{ВЫХ.1}}$. На короткое время изменить коэффициент деления, а затем вернуть его в исходное положение. Зарегистрировать показание вольтметра $U_{\text{ВЫХ.2}}$. Операцию следует повторить пять раз от $U_{\text{ВЫХ.1}}$ до $U_{\text{ВЫХ.5}}$ и определить среднее арифметическое из показаний вольтметра $\bar{U}_{\text{ВЫХ.}}$.

С.19 5Е1.550.205 МП

При каждом значении коэффициента деления (кроме 2048) следует провести операции, указанные выше и определить среднее значение показаний вольтметра.

Относительную погрешность деления сигнала (d , %) определяют по формуле

$$d = \left(\frac{0,1 \cdot U}{\overline{U}_{ВЫХ} \cdot N} - 1 \right) \cdot 100 \quad (8)$$

где U - напряжение на разъеме "ВЫХОД 1", мВ;

$\overline{U}_{ВЫХ}$ - среднее выходное напряжение делителя в положениях

1, 2, 4, 8...1024, мВ;

N - число 1, 2, 4, 8...1024, равное установленному коэффициенту деления.

Относительная погрешность коэффициента деления сигнала не должна превышать ± 2 %.

3.3.4 Определение погрешности результатов измерений

Определение погрешности результатов аналитических измерений проводят при наличии НТД на методику выполнения измерений (МВИ). Условия измерения должны соответствовать требованиям НТД на МВИ. Образцы (градуировочные или тестовые смеси с известным содержанием C_d контрольного компонента) для контроля погрешности должны удовлетворять требованиям МИ 2335-95.

Хроматограф выводят на режим, предписанный НТД на методику, вводят контрольный образец, определяют содержание в нем контрольного компонента по процедуре, указанной в НТД.

Результат измерения содержания (добавки) C контрольного компонента должен удовлетворять условию

$$|C - C_d| \leq K, \quad (9)$$

где K - норматив оперативного контроля погрешности, установленный в НТД на МВИ.

Удовлетворительный результат определения погрешности аналитических измерений по п.3.3.4 является достаточным основанием для общего заключения о положительном результате периодической поверки хроматографа при использовании его по данной МВИ.

4 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

4.1 Результаты поверки заносят в протокол по форме приложения Б, отдельно для каждого детектора.

При периодической поверке должно быть записано:

- в протоколах Б.1-Б.4 с каким вариантом регистрации выходных сигналов проведена поверка (цифровым, аналоговым или обоими);
- в протоколе Б.5 – по какой МВИ проверен норматив оперативного контроля погрешности.

4.2 Положительные результаты первичной и периодической поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы по ПР 50.2.006-94 с удостоверяющей подписью поверителя и оттиском поверительного клейма.

4.3 Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей МП, к выпуску в обращение и применению не допускают, на них оформляется извещение с указанием причин непригодности по ПР 50.2.006-94.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

ИНСТРУКЦИЯ

по приготовлению жидких контрольных смесей для поверки
аналитических газовых хроматографов "Цвет-800".

Настоящая инструкция устанавливает процедуру приготовления жидких контрольных смесей (растворов) для поверки хроматографов "Цвет-800" на основе использования ГСО контрольных веществ. Относительная погрешность содержания контрольного вещества в смеси (по процедуре приготовления) не превышает 10 %.

А.1 Реактивы и оборудование

Для приготовления растворов используют следующие средства измерения, стандартные образцы и реактивы:

- весы лабораторные общего назначения 2 класса точности по ГОСТ 24104-88;
- термометр лабораторный с ценой деления 0,1 °С по ТУ25-2021-003-88;
- пипетки 2 класса точности с номинальной вместимостью 1 и 2 мл по ГОСТ 20292-74;
- колбы наливные 2 класса точности вместимостью 500, 250, 100, 25 мл по ГОСТ 1770-74;
- гептан ГСО 2584 или по ГОСТ 2584-80 с содержанием основного компонента 99,7 %;
- нонан "С" по ТУ 6-09-26-485 с содержанием основного компонента 98%;
- метафос ГСО 1854-80 с содержанием основного компонента 98,5 %;
- ацетон ОСЧ по ТУ 6-09-3513-86 с содержанием основного компонента 99,8 %;
- γ -гексахлорциклогексан (линдан) ГСО 1855-80 с содержанием основного компонента 99,8 %;
- гексан "ХС" по ТУ 6-09-3375-78 с содержанием основного компонента 99 %.

А.2 Приготовление контрольных смесей

Растворы в диапазоне от 1 до 10 мг/мл готовят объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_0 мг/мл) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{V}, \quad (\text{A.1})$$

где m_i - масса контрольного компонента, мг;

V - объем приготовленного раствора, мл.

Исходные вещества, используемые для приготовления раствора, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более чем на 4 °С.

Определяют массу (m_1) мерной колбы. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

В мерную колбу вносят 100-1000 мг контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

Вычисляют массу контрольного компонента (m) в мг по формуле

$$m = m_1 - m_2, \quad (\text{A.2})$$

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

Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по формуле (А.1).

Растворы с содержанием контрольного компонента (5×10^{-5} - 1) мг/мл готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовая концентрация контрольного компонента в растворах определяется по формуле

$$C_X = \frac{C_0 \times V_1}{V_2}, \quad (\text{A.3})$$

C.23 5E1.550.205 МП

где C_X - массовая концентрация контрольного компонента в растворе, приготовленном разбавлением раствора с массовой концентрацией C_0 , г/мл;

C_0 - массовая концентрация контрольного компонента в исходном растворе, г/мл;

V_1 - аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_0 , мл, необходимая для приготовления раствора с массовой концентрацией C_X в объеме V_2 , мл;

V_2 - объем приготовленной контрольной смеси с массовой концентрацией C_X , мл.

В мерную колбу вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до метки и тщательно перемешивают.

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

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

A.2.1 Приготовление контрольных смесей для ПИД и ДТГ

Пипеткой на 2 мл набрать 2 мл гептана и перенести в мерную колбу на 500 мл, довести до метки нонаном. Полученный раствор имеет концентрацию 2,73 мг/мл гептана в нонане.

A.2.2 Приготовление контрольных смесей для ДПР. Взвесить 12,5 мг γ -гексахлорциклогексана (линдана) на аналитических весах второго класса в мерной колбе на 25 мл. Растворить навеску гексаном, доведя до метки. Водный раствор имеет концентрацию 0,5 мг/мл.

Отобрать пипеткой 1 мл полученного раствора в мерную колбу на 250 мл. Довести до метки гексаном. Полученный раствор имеет концентрацию 0,002 мг/мл.

Отобрать пипеткой 1 мл полученного раствора в мерную колбу на 100 мл, довести до метки гексаном. Полученный раствор имеет концентрацию 0,00002 мг/мл линдана в гексане. Этот раствор используется как контрольную смесь для ДПР.

A.2.3 Приготовление контрольных смесей для ПФД и ТИД

Взвесить 12,5 мг метафоса в мерной колбе на 25 мл.

5 E1.550.205 МП С.24

Растворить навеску ацетоном, довести до метки. Исходный раствор имеет концентрацию 0,5 мг/мл метафоса в ацетоне.

Отобрать пипеткой 1 мл полученного раствора и перенести в мерную колбу на 50 мл. Разбавить до метки ацетоном. Полученный раствор имеет концентрацию 0,01 мг/мл. Этот раствор используют как контрольную смесь для ПФД.

Пипеткой на 1 мл отобрать 1 мл исходного раствора концентрацией 0,5 мг/мл в мерную колбу на 500 мл, довести до метки ацетоном.

Полученный раствор имеет концентрацию 0,001 мг/мл. Этот раствор используют как контрольную смесь для ТИД.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

ПРОТОКОЛ _____
поверки газового аналитического
хроматографа "Цвет-800", принадлежащего

наименование организации

Изготовитель ОАО "Цвет", г.Дзержинск, год изготовления - _____

Номер хроматографа (по паспорту) - _____

Наименования, обозначения и номера основных блоков:

Блок аналитический - _____

Блок газовый - _____

Блок ионизационного детектирования - _____

Персональный компьютер: системный блок - _____;

монитор - _____;

клавиатура - _____;

принтер - _____.

Наименования, обозначения и номера дополнительных блоков и устройств (заполняется при их наличии):

Условия поверки:

Температура окружающего воздуха К (°С);

Атмосферное давление кПа;

Относительная влажность %;

Напряжение питания В.

C.27 5E1.550.205 МП

Б.4 Определение изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы с детектором _____

Среднее арифметическое значение начальных выходных сигналов			Среднее арифметическое значение конечных выходных сигналов			Значение изменения выходного сигнала					
						по паспорту			фактическое		
\bar{S}_0	\bar{t}_0	\bar{h}_0	\bar{S}_t	\bar{t}_t	\bar{h}_t	$d_{st}, \%$	$d_{tb}, \%$	$d_{ht}, \%$	$d_{st}, \%$	$d_{tb}, \%$	$d_{ht}, \%$

Б.5 Определение погрешности результатов измерений

Значение содержания (добавки) контрольного компонента, полученное при измерении	Значение содержания контрольного компонента по паспорту (расчетное значение добавки)	Норматив оперативного контроля погрешности по НТД на МВИ

Заключение по результатам поверки

Выдано свидетельство или извещение о непригодности

№ _____ от _____ 200__ г.

Поверку проводил

_____ 200__ г.

Лист регистрации изменений

Изм.	Номера листов (страниц)				Всего листов (страниц) в докум.	№ документа	Входящий № сопроводительного докум. и дата	Подпись	Дата
	Измененных	Замененных	Новых	Изъяты					
					С.				