

Специальное конструкторское бюро "Хроматэк"



СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора ФГУП ВНИИМС  
Руководитель ЦИСИ

В.Н. Яншин

" 26 " июня 2012 г.

ИНСТРУКЦИЯ

**ХРОМАТОГРАФ "КРИСТАЛЛ 2000М"**

Методика поверки  
214.2.840.030-02Д



УТВЕРЖДАЮ

Директор СКБ "Хроматэк"

В.Ф. Загайнов

" 26 " июня 2012 г.

Йошкар-Ола, 2012 г.

15151  
Введ. 23.06.12



## СОДЕРЖАНИЕ

1	Операции поверки .....	4
2	Средства поверки .....	5
3	Требования к квалификации поверителей.....	9
4	Требования безопасности.....	9
5	Условия поверки и подготовка к ней.....	10
6	Проведение поверки.....	11
7	Оформление результатов поверки.....	27
	ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое) Операции поверки, режимы и средства поверки .....	28
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б (рекомендуемое) Инструкция по приготовлению контрольных растворов .....	33
	ПРИЛОЖЕНИЕ В (рекомендуемое) Форма протокола поверки хроматографа.....	35
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г (рекомендуемое) Форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную .....	38
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д (рекомендуемое) Подготовка хроматографических колонок .....	39

Настоящая методика распространяется на хроматограф "Кристалл 2000М" ТУ 9443-001-12908609-2011 (далее - хроматограф) и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

Межповерочный интервал - 2 года.

## 1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице 1.1.

В случае применения многоколоночных (мультидетекторных) схем поверку выполняют в соответствии с рекомендациями приложения А.

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
Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.4	Да	Нет	Да
Опробование:	6.2			
- проверка сопротивления электрической изоляции	6.2.1	Да	Да	Да
- определение уровня флуктуационных шумов	6.2.2	Да	Да	Да <sup>1</sup>
- определение дрейфа нулевого сигнала	6.2.3	Да	Да	Да <sup>1</sup>
- определение предела детектирования	6.2.4	Да	Да	Да <sup>1</sup>
Определение метрологических характеристик:	6.3			
- определение относительного СКО выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да <sup>1</sup>
- определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа <sup>1</sup>	6.3.2	Нет	Да	Нет

Продолжение таблицы 1.1

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		первичной проверке	выпуске из ремонта	периодической проверке
- определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала	6.3.4	Да	Да	Да <sup>3</sup>
- определение погрешности (составляющих погрешности) результатов измерений	6.3.3	Нет	Нет	Да <sup>2</sup>

1) При наличии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ по ГОСТ 8.563-96 проверку выполнять согласно соответствующему разделу МВИ ..

2) При наличии НД МВИ.

3) При работе с самописцем и отсутствии НД на МВИ.

## 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
6.2.1	Мегаомметр М4101/3	ТУ 24-04-2130-78	Кл. точн. 1,0, напряжение 500 В
6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3	Устройство контроля и регистрации ФЩЛ-501-08*	ТУ 25-7217.9009-89	Кл. точн. 0,25, диапазон измер. (0-10) мВ
То же	Секундомер типа С-II-16*	ТУ 25-1819.0021-90	Класса II
"	Линейка металлическая*	ГОСТ 427-75	(0-300) мм

Продолжение таблицы 2.1

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.2 - 6.2.4, 6.3	Лупа измерительная ЛИ-3-10X*	ГОСТ 25706-83	Цена деления 0,1 мм
"	Микрошприц типа МШ-10М	5Е2.883.106ТУ	Объем 10 мкл
"	Микрошприц SGE-Chromatec-10 мкл	ТУ 4321-011-12908609-08	Объем 10 мкл, погрешность $\square 1$ %
"	Поверочная газовая смесь пропана с азотом (гелием)**	ГСО 3961-87	Диапазон объемной доли пропана от 0,19 до 0,3 %. Абс. погрешность 0,02 %
"	Поверочная газовая смесь водорода с азотом	ГСО 3910-87	Объемная доля водорода (0,6 - 1,0) %. Абс. погрешность $\pm 0,03$ %
"	Бензол	ГСО 7141-95	99,92 %
"	Гептан	ГОСТ 25828-83	99,85 %
"	Линдан	ГСО 7889-2001	99,50 %
"	Паратионметил	ГСО 7888-2001	99,40 %
"	Метафос	ГСО 1854-91П	99,40 %
"	Гексан	ТУ 6-09-4521-84	Марка "ХЧ" (99,00 %)
"	Октан	ТУ 6-09-661-76	Марка "ХЧ" (99,80 %)

\*) Используются при отсутствии у потребителя ПК.

\*\*) Или пропан в азоте (гелии) в соответствии с ТУ 6-16-2956-92 в диапазоне объемной доли пропана (0,19-3,3) % с относительной погрешностью не более  $\pm 10$  %.

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице 2.2.

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 МВ-4М	ТУ25.1607.054-85	
Термометр лабораторный ТЛ-4	ТУ25-2021.003-88	Диапазон (0-55) °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 (0,25-0,50) мм

Продолжение таблицы 2.2

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические Характеристики
Носитель - хроматон N-AW DMCS		Фракция (0,125-0,160) мм
Молекулярные сита CaA (5A)		Фракция (0,2-0,4) мм
Неподвижная жидкая фаза SE-30		(5-10) % раствор
Колонки Газохроматографические*** (стеклянные или металличе- ские)		Длина (1-3) м Внутренний диаметр (2-3) мм
<p>*) Или генератор водорода 214.4.464.014.            **) Или компрессор воздуха 214.2.933.002.            ***) При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МВИ. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках, перечисленных в разделе средств измерений МВИ, с учетом указаний, приведенных в соответствующих разделах настоящей методики.</p>		

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 Для проведения поверки допускается применять программное обеспечение «Хроматэк Аналитик». Версия метрологически значимой части ПО (файл AniCheckup.dll) - 2.6.0.9. Метрологически значимая часть защищена цифровой подписью (хэш-кодом), вычисленной по алгоритму MD5 с помощью приложения md5summer (<http://www.md5summer.org>).

2.5 Допускается использовать другие средства поверки с соответствующими техническими характеристиками.



### 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 калибровке хроматографических приборов и иметь соответствующее свидетельство.

3.3 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на поверяемый 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 устанавливаться в закрытых взрыво- и пожаробезопасных лабораторных помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией.

4.2 При проверке 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 РД 153-34.0-03.150-00), "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением", "Гигиенические требования к устройству и эксплуатации радиоизотопных приборов" (СанПиН 2.6.1.1015-01), "Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности" (ОСПОРБ-99).

4.3 Источниками опасности хроматографа являются:

- источник бета-излучения (при наличии в составе хроматографа детектора ЭЗД);
- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (1,0 МПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру;
- газообразный водород.

4.4 В детекторе ЭЗД установлен радионуклидный источник бета-излучения. Детектор опломбирован навесной металлической пломбой.

Характеристики источника излучения:

- закрытый источник ИБИРЗН-63, тип II б ТУ 7016-056-41805307-2002;
- активность источника не более  $12 \cdot 10^9$  Бк;
- мощность дозы излучения источника на поверхности хроматографа **не превышает** уровня природного радиоактивного фона.

**ВНИМАНИЕ: ДЕТЕКТОР ЭЗД НЕ РАЗБИРАТЬ. ПЛОМБУ НЕ СРЫВАТЬ!**

4.5 Все составные части хроматографа, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены. Заземление осуществляется с помощью сетевых вилок и дополнительного заземления. Контакты "┐" сетевых розеток для подключения составных частей хроматографа должны быть заземлены (соединены с контуром внешнего заземления) с помощью гибких медных проводов сечением не менее  $1,5 \text{ мм}^2$ .

Дополнительное заземление составных частей (включая системный блок компьютера; монитор и принтер допускается дополнительно не заземлять) осуществляется соединением клемм дополнительного заземления этих частей с контуром заземления (с помощью шин дополнительного заземления, входящих в комплекты поставки составных частей).

4.6 При открытых верхней крышке и дверке термостата запрещается прикасаться руками к нагретым частям термостатов, а также производить замену колонок, детекторов и т.д. до их полного остывания.

4.7 При работе с водородом, проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

4.8 Отбор газа из баллона должен производиться через редуктор, предназначенный для данного газа. По окончании работы вентиль на баллоне необходимо плотно закрыть.

## **5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ**

5.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающей среды  $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- относительная влажность от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на  $\pm 5$  кПа;
- напряжение переменного тока  $(220 \pm 5) \text{ В}$ ;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1) \text{ Гц}$ ;

- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

5.2 Перед проведением проверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- подготовлены соответствующие контрольные растворы (пробы). Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в рекомендуемом приложении Б;

- подготовлены колонки в соответствии с нормативной документацией по проведению анализа. Подготовка колонок описана также в приложении Д;

- проведена проверка герметичности газовых линий согласно указаниям 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 Для проверки сопротивления электрической изоляции силовых цепей составных частей хроматографа замыкают перемычкой контакты сетевой вилки и включают тумблер СЕТЬ. Измеряют сопротивление мегаомметром между контактом "1" вилки и перемычкой. Сопротивление электрической изоляции должно быть не менее 2 МОм.

6.2.2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала 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.

При проверке ДТП используют газ-носитель гелий, ДТП повышенной чувствительности – гелий или аргон, при проверке других детекторов - гелий (кроме ЭЗД) или азот. Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с руководствами по эксплуатации комплекса и хроматографа.

**214.2.840.030-02Д**

Хроматограф включают, задают режим работы согласно таблице 6.1.

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

Таблица 6.1 - Режимы поверки

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ПИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	60±20 160±10 150±10
	Расход газа-носителя (азот), мл/мин	25±10
ДТП	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	80±20 180±20 160±20
	Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	25±10
ФИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	60±20 180±20 160±20
	Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин	25±10
ЭЗД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	190±20 250±20 250±20
	Расход газа-носителя (азот), мл/мин	30±10

Продолжение таблицы 6.1

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ТИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	190±20 300±50 250±20
	Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин	25±10
ПФД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя	200±20 200±20 250±20
	Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин	20±10
Примечание - Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов.		

Дрейф нулевого сигнала и уровень флуктуационных шумов определяют через 2 ч после задания соответствующего режима.

Уровень флуктуационных шумов определяют следующим образом.

Производят запись шумов в течение 10 мин для каждого детектора (снимают хроматограмму без ввода пробы). Значения уровней флуктуационных шумов нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД в амперах и детектора ДТГ в вольтах определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (6.1)$$

где:  $\Delta_x$  - 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, ТИД, ФИД  $K_{np} = 3,9 \cdot 10^9$  В/А;

для детектора ПФД  $K_{np} = 1,0 \cdot 10^6$  В/А;

для детектора ДТП  $K_{np} = 1,0 \cdot 10^3$  В/В.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора ЭЗД в амперах в программе определяются по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x \cdot K_{np}}{U_{вых}}, \quad (6.2)$$

где:  $U_{вых}$  - выходной сигнал усилителя, В;

$K_{np} = 0,4 \cdot 10^{-9}$  В/Ом - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала.

Для проверки уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевой линии с помощью самописца, например, типа ФЩЛ-501-08, его подключают к разъему Выход хроматографа. Рекомендуемая скорость диаграммной ленты 0,167 мм/с (600 мм/ч). Устанавливают предполагаемый коэффициент аттенюации (обычно "x1") в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа.

Для определения уровня флуктуационных шумов производят запись шумов каждого детектора на диаграммную ленту самописца в течение 10 мин.

С помощью линейки (при необходимости - лупы) измеряют на диаграммной ленте максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом не более 10 с, при этом единичные выбросы длительностью не более 1 с не учитывают.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД в амперах и детектора ДТП в вольтах рассчитывают по формуле

$$\Delta_x' = \frac{\Delta_x \cdot K_y}{K_{np}}, \quad (6.3)$$

где:  $K_y$  - коэффициент деления выходного сигнала (коэффициент аттенюации).

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала ЭЗД в амперах определяют по формуле

$$\Delta_x' = \frac{\Delta_x \cdot K_y \cdot k_{np}}{U_{вых}}, \quad (6.4)$$

Значения  $\Delta_x$ , при использовании самописца, рассчитывают по формуле

$$\Delta_x = \frac{U_{вых}^0 \cdot L}{d}, \quad (6.5)$$

где:  $U_{вых}^0$  - верхний предел используемого поддиапазона самописца, В;

$L$  - измеренное на диаграммной ленте максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала, мм;

$d$  - ширина диаграммной ленты, мм.

Уровни флуктуационных шумов нулевых сигналов детекторов должны быть не более:

ПИД	- $2 \cdot 10^{-14}$ А;
ЭЗД	- $1 \cdot 10^{-12}$ А;
ПФД	- $2 \cdot 10^{-11}$ А;
ДТП	- $1 \cdot 10^{-7}$ В;
повышенной чувствительности	- $2 \cdot 10^{-7}$ В;
повышенной чувствительности	- $1 \cdot 10^{-6}$ В на газе носителе аргоне;
ФИД	- $1 \cdot 10^{-13}$ А;
ТИД	- $2 \cdot 10^{-13}$ А.

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

Дрейф нулевого сигнала определяют следующим образом.

В течение 1 ч снимают хроматограмму без ввода пробы.

Значения дрейфов нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД в А/ч и детектора ДТП в В/ч определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

$$\Delta_y^j = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (6.6)$$

где:  $\Delta_y$  - смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя входного сигнала детектора, В.

Значение дрейфа нулевого сигнала ЭЗД в А/ч определяется по формуле

$$\Delta_y^j = \frac{\Delta_y \cdot K_{np}}{U_{полк}}. \quad (6.7)$$

При поверке без использования ПК контроль изменения уровня нулевого сигнала детектора ( $\Delta_y$ ) производят в течение 1 ч (фиксируют наибольшее и наименьшее значения уровня) по дисплею панели управления или, при использовании самописца, по диаграммной ленте.

При контроле по дисплею значения дрейфов рассчитывают по формулам 6.6, 6.7.

При использовании самописца дрейфы нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД в А/ч и детектора ДТП в В/ч рассчитывают по формуле

$$\Delta_y^j = \frac{\Delta_y \cdot K_y}{K_{np}}, \quad (6.8)$$



для ЭЗД в А/ч - по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y \cdot K_y \cdot k_{np}}{U_{\text{вых}}} \quad (6.9)$$

Значения  $\Delta_y$ , при использования самописца, рассчитывают по формуле

$$\Delta_y = \frac{U_{\text{вых}}^0 \cdot L_y}{d} \quad (6.10)$$

где:  $L_y$  - измеренное на диаграммной ленте значение разности максимального и минимального уровней нулевого сигнала, мм.

Дрейфы нулевых сигналов детекторов должны быть не более:

ПИД	- $4 \cdot 10^{-13}$ А/ч;
ЭЗД	- $8 \cdot 10^{-11}$ А/ч;
ПФД	- $4 \cdot 10^{-10}$ А/ч;
ДТП	- $2 \cdot 10^{-5}$ В/ч;
ФИД	- $2 \cdot 10^{-11}$ А/ч;
ТИД	- $2 \cdot 10^{-11}$ А/ч.

Примечания.

1) В случае, если на хроматограмме не наблюдается увеличения дрейфа, допускается сокращать время проверки до 20 мин. При этом производится перерасчет (в программе – автоматически) измеренного значения дрейфа на 1 ч.

2) Проверку дрейфа нулевого сигнала допускается совмещать с проверкой уровня флуктуационных шумов. При этом для расчета уровня шумов выбирается участок хроматограммы продолжительностью не менее 10 мин.

6.2.4 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующую проверяемому детектору пробу (см. таблицу 6.2). Жидкие пробы вводят при помощи дозатора автоматического жидкостного или микрошприца, газовые - газовым краном-дозатором, шприцем или дозатором автоматическим газовым. Объем вводимой жидкой пробы ( $2 \pm 1$ ) мкл, объем газовой - (0,125–2,0) мл.

Режимы поверки - в соответствии с таблицей 6.1.

Ввод проб выполняют сохраняя темп ввода, время нахождения иглы в испарителе и т.д.

При проверке ДТП используют газ-носитель гелий, ДТП повышенной чувствительности – гелий или аргон, при проверке других детекторов – гелий (кроме ЭЗД) или азот.

Проверку допускается совмещать с определением относительного СКО.

Таблица 6.2 - Контрольные растворы

Детектор	Проба, концентрация	Наполнение колонки
ПИД, ДТП	Гептан в октане, (0,5-1,0) мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30
	Пропан в азоте (гелии), (0,19-0,3) об. доля %	Оксид алюминия АОА-1
ДТП повышенной чувствительности	Водород в азоте (0,6 - 1,0) об. доля %	Молекулярные сита СаА (5 А)
ФИД	Бензол в октане, 0,1 мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30
ЭЗД	Линдан в гексане, (4,0-5,0)·10 <sup>-5</sup> мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30
ТИД, ПФД	Паратионметил (метафос) в гексане, 1,0·10 <sup>-2</sup> мг/мл	Хроматон N-AW-DMCS SE-30

В программе "Хроматэк Поверка" пределы детектирования детекторов  $C_{\min}$ , г/с, (кроме ДТП) рассчитываются по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}}, \quad (6.11)$$

для ДТП в г/мл - по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{сн}}}, \quad (6.12)$$

где:  $G$  - масса контрольного компонента, г;  
 $\bar{S}$  - среднее арифметическое значение площади пика, В·с;  
 $V_{\text{сн}}$  - расход газа-носителя, мл/с.

Масса контрольного компонента при использовании жидкой пробы ( $G_{жк}$ ) определяется по формуле

$$G_{жк} = V_{жк} \cdot C_H \cdot C_O, \quad (6.13)$$

где:  $V_{жк}$  - объем жидкой контрольной смеси, мл;  
 $C_H$  - концентрация контрольного компонента, г/мл;  
 $C_O$  - коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в паратионметиле (метафосе), равный соответственно 0,118 и 0,122.  
 В остальных случаях коэффициент принимается равным единице.

При использовании газовой пробы масса контрольного компонента ( $G_z$ ) определяется по формуле

$$G_z = V_z \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_z \cdot C_0}{R(t+273)}, \quad (6.14)$$

где:  $V_z$  - объем газовой пробы, мл;  
 $P$  - атмосферное давление, Па;  
 $M$  - молекулярная масса. Для пропана  $M = 44$  г/моль, для сероводорода  $M = 34$  г/моль;  
 $C_0$  - коэффициент, учитывающий содержание серы в сероводороде ( $C_0 = 0,941$ ). В остальных случаях коэффициент принимается равным единице;  
 $C_z$  - 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.

При использовании самописца устанавливают скорость диаграммной ленты 0,5 мм/с (1800 мм/ч).

Высоту пиков  $h$ , мм, измеряют с помощью линейки по диаграммной ленте, ширину пиков на половине его высоты  $\tau_{0,5}$ , мм, с помощью измерительной лупы.

Пределы детектирования детекторов  $C_{\min}$ , г/с, (кроме ДТП) определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2L \cdot G}{\bar{h} \cdot K_y \cdot \mu}, \quad (6.15)$$

где:  $\bar{h}$  - среднее арифметическое значение высоты пика, мм;  
 $G$  -  $G_{\text{ок}}$  или  $G_z$ ;  
 $\mu$  - ширина пика на половине его высоты, с, определяют по формуле

$$\mu = \frac{\tau_{0,5}}{B_q}, \quad (6.16)$$

где:  $B_q$  - скорость диаграммной ленты, мм/с.

Предел детектирования  $C_{\min}$ , г/мл, (для ДТП) определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2L \cdot G}{\bar{h} \cdot K_y \cdot \mu \cdot v_{\text{гн}}}, \quad (6.17)$$

где:  $v_{\text{гн}}$  - расход газа-носителя, мл/с.

Предел детектирования  $C_{\min}$ , об. долях % определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (6.18)$$

где:  $C_{\min}$  - предел детектирования по компонентам газовых смесей, об. долях %;

$C_i$  - концентрация  $i$ -го компонента в эталоне сравнения, об. долях %;

$h_i$  - усреднённая по результатам шести измерений высота пика компонента на хроматограмме, В.

Предел детектирования при работе со сбросом пробы (проверка с использованием капиллярных колонок) определяется по формулам 6.11-6.18 с учетом того, что объем вводимой в колонку пробы (масса контрольного компонента) будет в  $K_{\text{дн}}$  раз меньше объема пробы (массы компонента), вводимого в испаритель, т.е.  $G$  в этих формулах принимается равным

$$G = \frac{G_u}{K_{\text{дн}}}, \quad (6.19)$$

где:  $G_u$  - масса контрольного компонента, вводимого в испаритель;

$K_{\text{дн}}$  - коэффициент деления пробы.

Коэффициент  $K_{\text{дн}}$  для ручного расчета равен

$$K_{\text{дн}} = 1 + \frac{V_{\text{сб}}}{V_k}, \quad (6.20)$$

где:  $V_k$  - расход газа-носителя через капиллярную колонку, мл/мин;

$V_{\text{сб}}$  - расход газа-носителя на сброс пробы, мл/мин.

Коэффициент  $K_{\text{дн}}$  рассчитывается с помощью программы "Хроматэк Аналитик" в зависимости от параметров колонки (длины, диаметра), дав-

ления (скорости, расхода) газа-носителя на входе в капиллярную колонку.

Пределы детектирования детекторов должны быть не более:

ПИД	- $2 \cdot 10^{-12}$ г/с;
ЭЗД	- $3 \cdot 10^{-14}$ г/с;
ПФД-Р	- $2 \cdot 10^{-13}$ гР/с;
ПФД-С	- $1 \cdot 10^{-12}$ гС/с;
ДТП	- $2 \cdot 10^{-9}$ г/мл;
	повышенной чувствительности - $0,8 \cdot 10^{-9}$ г/мл;
	повышенной чувствительности - $0,4 \cdot 10^{-9}$ г/мл (по водороду);
ФИД	- $2,5 \cdot 10^{-13}$ г/с;
ТИД	- $2 \cdot 10^{-14}$ гР/с.

### 6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Относительное СКО выходного сигнала определяют в программе "Хроматэк Поверка" (при отсутствии ПК - с помощью самописца).

При проверке с помощью самописца скорость диаграммной ленты для определения СКО по площадям пиков – 0,5 мм/с (1800 мм/ч); для определения СКО по высотам пиков и временам удерживания допускается скорость 0,167 мм/с (600 мм/ч). Время удерживания (с) определяют с помощью секундомера (с момента ввода пробы до момента достижения максимума пика), высоту пика (мм) - с помощью линейки, ширину пика на половине его высоты  $\tau_{0,5}$  (мм) - с помощью измерительной лупы, площадь определяют умножением высоты пика на ширину пика на половине его высоты.

Относительное СКО определяют при условиях, указанных в таблице 6.1. 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: ( $h_i, t_i, S_i$ ), находятся их средние арифметические значения ( $h, t, S$ ).

Значения относительного СКО, % определяются по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}}, \quad (6.21)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - h)^2}{n-1}}, \quad (6.22)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (6.23)$$

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

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}{n-1}}, \quad (6.24)$$

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

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

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x}. \quad (6.25)$$

Результат сравнивается с величиной  $\beta$  из таблицы 6.3 для данного объема выборки.

Таблица 6.3 - Предельные значения  $\beta$ 

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\beta$	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
$\beta$	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.

Относительные СКО должны находиться в пределах:

ПВД	- 2 %;
ЭЗД	- 4 %;
ПФД-Р	- 6 %;
ПФД-S	- 10 %;
ДТП	- 2 %;
ФВД	- 5 %;
ТВД	- 4 %.

Относительное СКО для всех типов детекторов (кроме ПФД-S) при проверке с капиллярной колонкой должно быть не более 6 %; относительное СКО ПФД-S не должно превышать 10 %.

6.3.2 Определение изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы проводят следующим образом.

Проводят операции по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала -  $X(h, t, S)$ . Контрольную смесь вводят не менее пяти ( $n$ ) раз.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров  $X_t(h, t, S)$ .

Изменение выходного сигнала  $\delta_t, \%$ , за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100, \quad (6.26)$$



Изменения выходных сигналов  $\delta_i$  за 48 ч непрерывной работы хроматографа должно находиться в пределах:

ПИД	- $\pm 5$ %;
ЭЗД	- $\pm 10$ %;
ПФД	- $\pm 10$ %;
ДТП	- $\pm 5$ %;
ФИД	- $\pm 10$ %;
ТИД	- $\pm 10$ %.

6.3.3 Определение 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

$$C - C_q \leq K, \quad (6.27)$$

где:  $C_q$  - действительное значение содержания (добавки) компонента;  
 $K$  - норматив оперативного контроля точности.

6.3.4 Проверку относительной погрешности деления выходного сигнала ( $\delta M_i$ ) аттенюатора выполнить следующим образом.

1) Переключатель каналов аттенюации с панели управления хроматографа установить в положение "Проверка", переключатель коэффициента деления аттенюатора - в положение "x1" ( $M_1$ ).

2) Задать такое поверочное напряжение "Повероч. U" ( $U_1$ ) на панели управления хроматографа чтобы напряжение на выходе аттенюатора ( $L_1$ ) было равно ( $9 \pm 0,1$ ) мВ. Напряжение контролируют на разъеме ВЫХОД хроматографа вольтметром с помощью кабеля подключения самописца 6.644.060 из комплекта ЗИП хроматографа.

3) Зафиксировать значения  $U_1$  и  $L_1$ .

4) Повторить действия по перечислениям 2), 3) для каждого значения коэффициента деления сигнала  $M_i$ ; зафиксировать значения  $U_i$  и  $L_i$ .

Относительную погрешность деления сигнала ( $\delta M_i$ ) аттенюатора определить по формуле

$$\delta M_i = \left( 1 - \frac{L_i \cdot M_i \cdot U_1}{L_1 \cdot M_1 \cdot U_i} \right) \cdot 100\%. \quad (6.28)$$

Погрешность коэффициента деления выходного сигнала аттенюатора должна находиться в пределах  $\pm (0,2+0,0025 \times 2^n)$ , где  $n$  (от 0 до 10) – степень коэффициента деления выходного сигнала.

#### 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 хроматографа, 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

В настоящей инструкции приняты следующие сокращения:

ДТП	- детектор по теплопроводности;
ПИД	- пламенно-ионизационный детектор;
ПФД-S	- пламенно-фотометрический детектор (серный канал);
ПФД-P	- пламенно-фотометрический детектор (фосфорный канал);
ТИД	- термоионный детектор;
ФИД	- фотоионизационный детектор;
ЭЗД	- электрозахватный детектор;
СО	- стандартный образец;
КД	- конструкторская документация;
НД	- нормативная документация;
МВИ	- методика выполнения измерений;
ПК	- персональный компьютер;
ПО	- программное обеспечение;
СКО	- среднее квадратическое отклонение.
РЭ	- руководство по эксплуатации.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое)

### 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 п. 6.2.2, 6.2.3.

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 приложения А. Предел обнаружения рассчитывается в соответствии с формулой 6.18. 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. доли % 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 п.6.3.3.

## 3 Режимы поверки

3.1 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующую проверяемому детектору пробу в соответствие с таблицей 6.2 методики поверки или таблицей 2 приложения А. Жидкие пробы вводят при помощи дозатора автоматического жидкостного или микрошприца типа МШ-10, газовые - газовым краном-дозатором (6-ти или 10-ти портовым), газовым шприцем или дозатором автоматическим газовым. Объем вводимой жидкой пробы ( $2 \pm 1$ ) мкл, объем газовой - ( $0,125 - 2,0$ ) мл. Предел детектирования определяют по формулам, приведенным в п. 6.2.4.

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 приложения А.

3.3 Режимы поверки при программировании температуры термостата колонок приведены в таблице 1 приложения А.

Таблица 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	$(5 \pm 1)$ 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	$(20 \pm 5)$ мл/мин

3.4 В режиме программирования термостата колонок на хроматограмме не должно быть пиков, мешающих определению компонентов стандартных образцов.

## 4 Дополнительные средства поверки

4.1 Дополнительные средства поверки хроматографов, предназначенных для специальных анализов, и режимы поверки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Дополнительные средства и режимы поверки хроматографов для специальных анализов

Детектор	Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, испарителя (метанатора)***
ПИД (с метанатором)	ПГС Оксид углерода в азоте (аргоне), (0,01–0,1) об. доля %. Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород), (25±10) мл/мин	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100)
ПИД (с метанатором)	ПГС Диоксид углерода в азоте (аргоне), (0,01-0,1) об. доля %. 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)
ПИД	ПГС Пропан в азоте (гелии), (0,15-1,5) об. доля %. 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	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С

Продолжение таблицы 2

Детектор	Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, испарителя (ме- танатора)***
ДТП	ПГС Азот в гелии (метане), (0,01–1,5) об. доля %. Газ-носитель гелий (водо- род), (25±10) мл/мин	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ФИД	ПГС Бензол в азоте (возду- хе) (0,0001-0,005) об.доля %. Газ-носитель гелий (азот, ар- гон, водород), (20±10) мл/мин	Хроматон N-AW DMCS 5-10% SE30. Температура: колонки (80 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С
ПФД	ПГС Сероводород в азоте, (0,002-0,02) об. доля %. Газ-носитель гелий (азот), (40±20) мл/мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С

\*) Поверочные газовые смеси (ПГС) должны соответствовать ТУ 6-16-2956 - 92. Относительная погрешность концентрации компонентов не более  $\pm 10$  %. Поверку хроматографов, предназначенных для специальных анализов, допускается проводить по указанным в таблице 2 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 2.

\*\*) 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 (см. приложение Г) 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, указываемая в паспорте на колонку (приложение В), 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.

Перечень компонентов, значения и единицы измерения предела детектирования, метрологические характеристики по компонентам, не указанным в данной методике поверки, должны соответствовать значениям, указанным в нормативной документации (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, МВИ и т.д.) на проведение анализа.



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б (рекомендуемое)

### 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 готовят объемно - весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента ( $C_0$ ) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_1}{V},$$

где:  $m_1$  - 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 п. 1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного компонента от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 1 мг/мл готовят 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**  
**(рекомендуемое)**

**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 \_\_\_\_\_ К (°С)

атмосферное давление \_\_\_\_\_ кПа

относительная влажность \_\_\_\_\_ %

напряжение питания \_\_\_\_\_ В

**1 Определение сопротивления электрической изоляции**

Наименование блока комплекса	Значение сопротивления	
	по ТУ	действительное

**2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала**

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	по ТУ	действительное	по ТУ	действительное

## 3 Определение предела детектирования

Детектор	Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

## 4 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала		
	$t_i$	$h_i$	$S_i$	$t$	$h$	$S$	$\sigma_t$	$\sigma_h$	$\sigma_S$

## 5 Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по ТУ			Действительное значение		
	$t_i$	$h_i$	$S_i$	$t_t$	$h_t$	$S_t$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$

## 6 Определение погрешности результатов измерений

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

7 Особые отметки (пробы, режимы, колонки и др.)

8 Приложение (хроматограммы полученные при поверке)

Заключение по результатам поверки \_\_\_\_\_

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Поверку проводил \_\_\_\_\_

подпись

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г (рекомендуемое)

### Форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную

#### КОЛОНКА НАСАДОЧНАЯ

Паспорт

#### 1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Материал		<input type="checkbox"/> внутренний колонки, мм	
Длина, м		<input type="checkbox"/> наружный (присоединительный), мм	
Носитель, фракция		Фаза	
Адсорбент, фракция		T max, °C	
Партия сорбента, №			
<b>Кондиционирование:</b>			
T max, °C		Газ-носитель	
Время, ч		Расход, мл/мин	
Эффективность, тт/м		Детектор	
Проба		Расход Г-Н, мл/мин	

#### 2 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Колонка хроматографическая насадочная зав. № \_\_\_\_\_ изготовлена и принята в соответствии с требованиями технической документации \_\_\_\_\_ и признана годной для эксплуатации.

Начальник ОТК

МП

\_\_\_\_\_

личная подпись

\_\_\_\_\_

расшифровка подписи

\_\_\_\_\_

год, месяц, число

#### 3 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

3.1 Гарантийный срок эксплуатации три месяца со дня ввода в эксплуатацию при средней интенсивности эксплуатации 8 ч в сутки, но не более 12 месяцев со дня приемки.

**ВНИМАНИЕ:** ВХОД КОЛОНКИ ОБОЗНАЧЕН БИРКОЙ С УКАЗАНИЕМ НОСИТЕЛЯ С НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗОЙ (ИЛИ АДСОРБЕНТА), ДИАМЕТРА ФРАКЦИИ, ДАТЫ.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д (рекомендуемое)

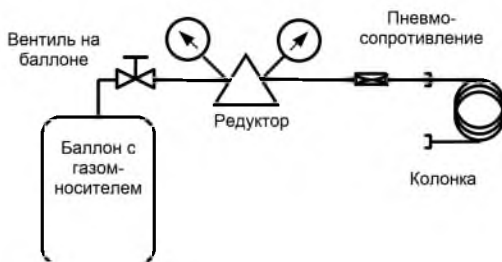
### Подготовка хроматографических колонок

Хроматограф поставляется с заполненными и протестированными колонками. При необходимости заполнения колонок пользователем самостоятельно, рекомендуется следующая типовая последовательность действий.

Продуть колонку газом-носителем при давлении (0,2-0,3) МПа от баллона с редуктором, закрывая и открывая свободный конец колонки.

Промыть колонку и просушить:

- Заполнить колонку раствором технического моющего средства (ТМС) "Лабомид-102" ТУ 2149-051-10968286-97 в воде, поместить в ультразвуковую ванну и промыть с использованием ультразвука, одновременно прокачивая через колонку раствор ТМС.
- Промыть колонку от ТМС горячей водой в объеме до 40 объемов колонки.
- Промыть колонку слабым раствором (5 %) соляной кислоты (3-4 объема колонки) для нейтрализации остатков ТМС.
- Промыть колонку холодной водой.
- Промыть колонку дистиллированной водой.
- Продуть колонку от воды воздухом от компрессора.
- Просушить колонку в сушильном шкафу при температуре 150°C не менее 2 часов.
- Охладить колонку.



Перед заполнением колонки:

- Конец колонки, подключаемый к вакуумному насосу, уплотнить стекловолокном или стекловатой.

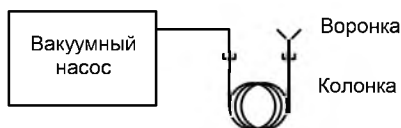


- Рассчитать количество сорбента, необходимое для заполнения колонки  $V=3,14 \times D_{\text{кол}}^2 \times L_{\text{кол}} / 4$ ,

где:  $V$  - объем сорбента ( $\text{см}^3$ ),  $D_{\text{кол}}$  - внутренний диаметр колонки ( $\text{см}$ ),  $L_{\text{кол}}$  - длина колонки ( $\text{см}$ ).

Оптимальное отношение внутреннего диаметра колонки к диаметру частиц сорбента 8-10.

Заполнить колонки сорбентом при легком постукивании (или вибрации) по колонке, обеспечивая равномерную набивку колонки.



Не отключая вакуумного насоса, уплотнить свободный конец колонки стекловолокном или стекловатой.

Заполненные колонки установить в термостат хроматографа, не подключая к детекторам.

Кондиционировать колонки в потоке газа-носителя с расходом (15-20) мл/мин в течение не менее 8 ч при температурах, указанных в сопроводительной документации для соответствующих неподвижных фаз или адсорбентов.

При температуре кондиционирования свыше  $250\text{ }^\circ\text{C}$  колонки подключить с использованием графитового уплотнения.