

Специальное конструкторское бюро "Хроматэк"



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора
ФБУ «Марийский ЦСМ»
А.Г. Учайкин



2013 г.

Инструкция

ХРОМАТОГРАФ "ХРОМАТЭК – КРИСТАЛЛ 9000"

Методика поверки
214.2.840.073-01Д

Йошкар-Ола, 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|---|---|----|
| 1 | ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ..... | 4 |
| 2 | СРЕДСТВА ПОВЕРКИ..... | 6 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ | 9 |
| 4 | ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ..... | 10 |
| 5 | УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ | 11 |
| 6 | ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ | 12 |
| | 6.1 Внешний осмотр..... | 12 |
| | 6.2 Опробование | 12 |
| | 6.3 Определение метрологических характеристик | 20 |
| | 6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения | 23 |
| 7 | ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ | 23 |
| | Перечень принятых сокращений..... | 24 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ А Операции поверки, режимы и средства поверки при специальных анализах | 25 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ Б Операции, режимы и средства поверки хроматографа с масс-спектрометрическим детектором..... | 30 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ В Инструкция по приготовлению контрольных растворов | 35 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ Г Форма протокола поверки хроматографа | 37 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ Д Форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную | 40 |

Методика поверки

Настоящая методика распространяется на хроматограф "Хроматэк – Кристалл 9000" ТУ 4381-010-12908609-2013 (далее – хроматограф) и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

В случаях, не предусмотренных данной методикой поверки, подтверждение хроматографа установленным техническим требованиям выполняется в соответствии с нормативной документацией на проведение анализа (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, МВИ и т.д.).

Межповерочный интервал – 1 год.

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.

Поверку хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (МСД), выполняют в соответствии с указаниями приложения Б.

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 ¹ |
| - определение дрейфа нулевого сигнала | 6.2.3 | Да | Да | Да ¹ |
| - определение предела детектирования | 6.2.4 | Да | Да | Да ¹ |

Продолжение таблицы 1.1

| Наименование операции | Номер пункта методики | Проведение операции при | | |
|---|-----------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| | | выпуске из производства | выпуске из ремонта | периодической поверке |
| Определение метрологических характеристик: | 6.3 | | | |
| - определение относительного СКО выходного сигнала | 6.3.1 | Да | Да | Да ¹ |
| - определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы | 6.3.2 | Нет | Да ¹ | Да ¹ |
| - определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений | 6.3.3 | Нет | Нет | Да ² |
| <p>¹) При наличии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ по ГОСТ 8.563-96 проверку выполнять согласно соответствующему разделу МВИ по контролю точности. Допускается уменьшать время непрерывной работы до 8 ч при проведении ремонта на предприятии-изготовителе или сервис-инженером, квалификация которого подтверждена удостоверением, заверенным руководством предприятия-изготовителя.</p> <p>²) При наличии НД на МВИ.</p> | | | | |

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 | Микрошприц SGE-Chromatec-10 мкл | ТУ 4321-011-12908609-08 | Объем 10 мкл погрешность 1 % |
| То же | СО состава газовой смеси пропан – азот* | ГСО 9778-2011 | Объемная доля пропана от 0,150 до 0,300 %. Абс. погрешность 0,025 % |
| " | СО состава газовой смеси водород – азот | ГСО 3910-87 | Объемная доля водорода от 0,6 до 1,0 %. Абс. погрешность 0,03 % |
| " | СО состава газовой смеси водород - гелий | ГСО 5842-91 | Содержание водорода в гелии 5,0 млн ⁻¹ . Абс. погрешность ±0,8 млн ⁻¹ . |
| " | СО состава газовой смеси метан - гелий | ГСО 5847-91 | Содержание метана в гелии 5,0 млн ⁻¹ . Абс. погрешность ±0.8 млн ⁻¹ . |
| " | СО состава газовой смеси сероводород – азот | ГСО 8368-2003 | Объемная доля сероводорода от 0,0001 до 0,002 %. Отн. погрешность ±10 % |
| " | Бензол | ГСО 7141-95 | 99,92 % |

Продолжение таблицы 2.1

| Номер пункта методики | Наименование и тип | Обозначение нормативного документа | Технические характеристики |
|---|--------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3 | Гептан | ГОСТ 25828-83 | 99,85 % |
| То же | 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 %) |
| *) Или пропан в азоте (гелии) в соответствии с ТУ 6-16-2956-92 в диапазоне объемной доли пропана от 0,18 до 3,3 % с относительной погрешностью не более ± 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 | |

Методика поверки

Продолжение таблицы 2.2

| Наименование и тип | Обозначение нормативного документа | Технические характеристики |
|---|------------------------------------|---|
| Термометр лабораторный ТЛ-4 | ТУ25-2021.003-88 | Диапазон от 0 до 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 % |
| Гелий газообразный марки "50" | ТУ 0271-001-45905715-02 | 99,999 % |
| 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 от 0,25 до 0,50 мм |
| Носитель – хроматон N-AW DMCS | | Фракция от 0,125 до 0,160 мм |
| Молекулярные сита СаА (5 А) | | Фракция от 0,2 до 0,4 мм |
| Неподвижная жидкая фаза SE-30 | | (5 – 10) % раствор |
| Колонки газохроматографические*** насадочные (стеклянные или металлические) | | Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм |

Продолжение таблицы 2.2

| Наименование и тип | Обозначение нормативного документа | Технические характеристики |
|--|------------------------------------|--|
| Колонки газохроматографические капиллярные | | В соответствии с требованиями настоящей методики или МВИ |
| <p>*) Или генератор водорода 214.4.464.014.</p> <p>***) Или компрессор воздуха 214.2.933.002.</p> <p>***) При наличии нормативной документации на МИ по ГОСТ 8.563-2009 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МИ. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках, перечисленных в разделе средств измерений МИ, 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 Допускается использовать другие средства поверки с соответствующими техническими характеристиками.

3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

3.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник ГРМЦ или юридического лица, аккредитованного на право поверки.

3.2 Поверитель должен пройти специальную подготовку по поверке и градуировке 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 Эксплуатация хроматографа осуществляется в закрытых лабораторных и других помещениях, в которых горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости могут быть в количествах, недостаточных для создания взрывопожароопасной смеси.

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), "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-99/2010).

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 (до 1,25 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 приведены в паспорте на источник.

Мощность дозы излучения источника на поверхности хроматографа **не превышает** уровня природного радиоактивного фона.

ВНИМАНИЕ: ДЕТЕКТОР ЭЗД НЕ РАЗБИРАТЬ. ПЛОМБУ НЕ СРЫВАТЬ!

4.5 Составные части хроматографа, имеющие самостоятельное подключение к сети 220 В, должны быть заземлены. Заземление осуществляется с помощью сетевой вилки и клеммы дополнительного заземления. Контакт "L" сетевой розетки для подключения должен быть заземлен (соединен с контуром внешнего заземления) с помощью медного провода сечением не менее 1,5 мм².

Дополнительное заземление (МСД, компьютер допускается дополнительно не заземлять) осуществляется соединением клемм дополнительного заземления составных частей с контуром заземления (с помощью кабелей заземления, входящих в комплекты ЗИП 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 ± 5) °С;
- относительная влажность от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на ± 5 кПа;
- напряжение переменного тока (220 ± 5) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

5.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- подготовлены соответствующие контрольные растворы (пробы). Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в рекомендуемом приложении В;
- подготовлены колонки в соответствии с нормативной документацией по проведению анализа. Подготовка колонок описана также в руководстве по эксплуатации хроматографа 214.2.840.073;
- проведена проверка герметичности газовых линий.

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 электрических цепей хроматографа замыкают перемычкой контакты сетевой вилки и включают тумблер СЕТЬ. Измеряют сопротивление мегаомметром между контактом "⊥" вилки и перемычкой. Сопротивление электрической изоляции должно быть не менее 20 МОм.

Примечание – Покупные сертифицированные изделия, входящие в состав хроматографа, данной проверке не подвергают (компьютер, МСД).

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.

Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф.

Хроматограф включают, задают параметры поверки согласно таблице 6.1.

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

Таблица 6.1 – Параметры поверки

| Детектор | Наименование параметров | Значения параметров |
|----------|--------------------------------------|---------------------|
| ДТП | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 130 ± 30 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (гелий), мл/мин | 25 ± 10 |

Продолжение таблицы 6.1

| Детектор | Наименование параметров | Значения параметров |
|----------|---|---------------------|
| ДТХ | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 50 ± 20 |
| | - детектора | 120 ± 20 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (гелий), мл/мин | 25 ± 10 |
| ПРД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 50 ± 20 |
| | - детектора | 100 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (гелий марки «50»), мл/мин | 25 ± 10 |
| ПИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 160 ± 10 |
| | - испарителя | 150 ± 10 |
| | Расход газа-носителя (азот), мл/мин | 25 ± 10 |
| ПФД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 200 ± 20 |
| | - детектора | 200 ± 20 |
| | - испарителя | 250 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин | 20 ± 10 |
| ТИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 190 ± 20 |
| | - детектора | 300 ± 50 |
| | - испарителя | 250 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин | 25 ± 10 |
| ФИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 180 ± 20 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), мл/мин | 25 ± 10 |

Методика поверки

Продолжение таблицы 6.1

| Детектор | Наименование параметров | Значения параметров |
|----------|--------------------------------------|---------------------|
| ХЛД-S | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 35 ± 5 |
| | - конвертера | 600 ± 10 |
| | - испарителя | 70 ± 10 |
| | Расход газа-носителя (гелий), мл/мин | 8 ± 2 |
| ЭЗД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 190 ± 20 |
| | - детектора | 250 ± 20 |
| | - испарителя | 250 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот), мл/мин | 30 ± 10 |

Примечания.

1 Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа–носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов.

2 Режимы проверок, указанные в таблице, приведены для справок и могут быть изменены в процессе поверки. При этом оптимальные режимы проверок фиксируются в хроматограммах первичной поверки, поставляемых с хроматографом (см. 214.2.840.073ФО).

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 (снимают хроматограмму без ввода пробы) для каждого детектора. Значения уровней флуктуационных шумов нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД, ХЛД-S в амперах и детектора ДТП, ДТХ, ПРД в вольтах определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

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

где Δ_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 детекторов ПФД, ХЛД-S $K_{np} = 1,0 \cdot 10^6$ В/А;

- для детекторов ДТП и ДТХ $K_{np} = 1,0 \cdot 10^3$ В/В;

- для детектора ПРД $K_{np} = 0,5$ 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.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала должен быть не более:

| | |
|-----------------------------|--|
| - с ДТП | $1 \cdot 10^{-7}$ В; |
| повышенной чувствительности | $2 \cdot 10^{-7}$ В |
| | $1 \cdot 10^{-6}$ В (на газе-носителе аргон) |
| - с ДТХ | $6 \cdot 10^{-6}$ В; |
| - с ПРД | $1,2 \cdot 10^{-4}$ В |
| - с ПИД | $2 \cdot 10^{-14}$ А; |
| - с ПФД | $2 \cdot 10^{-11}$ А; |
| - с ТИД | $2 \cdot 10^{-13}$ А; |
| - с ФИД | $1 \cdot 10^{-13}$ А; |
| - с ХЛД-S | $2 \cdot 10^{-11}$ А; |
| - с ЭЗД | $1 \cdot 10^{-12}$ А. |

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

Дрейф нулевого сигнала Δ'_y определяют следующим образом.

Методика поверки

В течение 1 ч снимают хроматограмму без ввода пробы.

Значения дрейфов нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД, ТИД, ФИД, ХЛД-S в А/ч, а детекторов ДТП, ДТХ, ПРД в В/ч определяются в программе "Хроматэк Поверка" по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (6.3)$$

где Δ_y – смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя входного сигнала детектора, В.

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

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y \cdot k_{np}}{U_{вых}}. \quad (6.4)$$

При поверке без использования ПК контроль изменения уровня нулевого сигнала детектора (Δ_y) производят в течение 1 ч (фиксируют наибольшее и наименьшее значения уровня) по дисплею технологической панели управления.

При контроле по дисплею значения дрейфов рассчитывают по формулам 6.3, 6.4.

Дрейф нулевого сигнала должен быть не более:

| | |
|-----------|--------------------------|
| - с ДТП | $2 \cdot 10^{-5}$ В/ч; |
| - с ДТХ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ В/ч; |
| - с ПРД | $6 \cdot 10^{-3}$ В/ч; |
| - с ПИД | $4 \cdot 10^{-13}$ А/ч; |
| - с ПФД | $4 \cdot 10^{-10}$ А/ч; |
| - с ТИД | $2 \cdot 10^{-11}$ А/ч; |
| - с ФИД | $2 \cdot 10^{-11}$ А/ч; |
| - с ХЛД-S | $4 \cdot 10^{-10}$ А/ч; |
| - с ЭЗД | $8 \cdot 10^{-11}$ 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 соответствующий проверяемому детектору контрольный раствор (газовую смесь) в соответствии с таблицей 6.2. Жидкие пробы вводят при помощи дозатора автоматического жидкостного или микрошприца, газовые – газовым краном-дозатором или дозатором автоматическим газовым.

Объем вводимой жидкой пробы (2 ± 1) мкл, объем газовой – от 0,125 до 2,0 мл. Параметры поверки – в соответствии с таблицей 6.1.

Таблица 6.2 – Контрольные растворы (газовые смеси)

| Детектор | Проба, концентрация | Наполнение колонки |
|---------------------------------|--|---|
| ДТП, ПИД | Гептан в октане, (0,5-1,0) мг/мл | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| | Пропан в азоте (гелии) от 0,18 до 3,3 об. % | Оксид алюминия АОА-1 |
| ДТП повышенной чувствительности | Водород в азоте (0,6 - 1,0) об. доля % | Молекулярные сита СаА (5 А) |
| ДТХ | Водород в азоте от 0,6 до 1,0 об. % | Молекулярные сита СаА (5 А) |
| ПФД, ТИД | Паратионметил (метафос) в гексане, $1,0 \cdot 10^{-2}$ мг/мл | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| ФИД | Бензол в октане, 0,1 мг/мл | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| ХЛД-S | Сероводород в азоте от 0,0001 до 0,002 об. % | Колонка капиллярная НР-1 30 м x 0,53 мм x 5 мкм |
| ЭЗД | Линдан в гексане, $(4,0-5,0) \cdot 10^{-5}$ мг/мл | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| ПРД | Метан в гелии, $5,0 \text{ млн}^{-1}$ (водород в гелии, $5,0 \text{ млн}^{-1}$) | Молекулярные сита СаА (5 А) |

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

Проверку допускается совмещать с определением предела допускаемого значения относительного СКО.

Методика поверки

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

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}}, \quad (6.5)$$

для ДТП и ДТХ в г/мл – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}}, \quad (6.6)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

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

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

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

$$G_{\text{жс}} = V_{\text{жс}} \cdot C_{\text{н}} \cdot C_0, \quad (6.7)$$

где $V_{\text{жс}}$ – объем жидкой контрольной смеси, мл;

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

C_0 – 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_2) определяется по формуле

$$G_2 = V_2 \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_2 \cdot C_0}{R(t + 273)}, \quad (6.8)$$

где V_2 – объем газовой пробы, мл;

P – атмосферное давление, Па;

- M – молекулярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль, для сероводорода $M = 34$ г/моль, для водорода $M = 2$ г/моль;
- C_0 – коэффициент, учитывающий содержание серы в сероводороде ($C_0 = 0,941$). В остальных случаях коэффициент принимается равным единице;
- C_2 – 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.

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

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (6.9)$$

где C_{\min} – предел детектирования по компонентам газовых смесей, об. %;

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

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

Предел детектирования при работе со сбросом пробы (поверка с использованием капиллярных колонок) определяется по формулам 6.5 – 6.9 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

$$G = \frac{G_u}{K_{\text{дн}}}, \quad (6.10)$$

где G_u – масса контрольного компонента, вводимого в испаритель;

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

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

$$K_{\partial n} = 1 + \frac{V_{c\bar{b}}}{V_k}, \quad (6.11)$$

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

$V_{c\bar{b}}$ – расход газа-носителя на сброс пробы, мл/мин.

Коэффициент $K_{\partial n}$ рассчитывается с помощью программы "Хроматэк Аналитик" в зависимости от параметров колонки (длины, диаметра), давления (скорости, расхода) газа-носителя на входе в капиллярную колонку.

Предел детектирования должен быть не более:

| | |
|-----------------------------|---|
| - с ДТП | $2 \cdot 10^{-9}$ г/мл по гептану или пропану; |
| повышенной чувствительности | $8 \cdot 10^{-10}$ г/мл по гептану или пропану; |
| | $4 \cdot 10^{-10}$ г/мл по водороду; |
| - с ДТХ | $8 \cdot 10^{-10}$ г/мл по водороду; |
| - с ПРД | $3 \cdot 10^{-13}$ г/с по метану или водороду |
| - с ПИД | $2 \cdot 10^{-12}$ г/с по гептану или пропану; |
| - с ПФД-Р | $2 \cdot 10^{-13}$ гР/с по фосфору в метафосе; |
| - с ПФД-S | $1 \cdot 10^{-12}$ гS/с по сере в метафосе; |
| - с ТИД | $2 \cdot 10^{-14}$ гР/с по фосфору в метафосе; |
| - с ФИД | $2,5 \cdot 10^{-13}$ г/с по бензолу; |
| - с ХЛД-S | $5 \cdot 10^{-13}$ гS/с по сере в сероводороде; |
| - с ЭЗД | $2 \cdot 10^{-14}$ г/с по линдану. |

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Относительное СКО выходного сигнала определяют в программе "Хроматэк Поверка".

Относительное СКО определяют при условиях, указанных в таблице 6.1, контрольные растворы приведены в таблице 6.2.

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

$$\sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}}, \quad (6.12)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - h)^2}{n-1}}, \quad (6.13)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (6.14)$$

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

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}{n-1}}, \quad (6.15)$$

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

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

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x}. \quad (6.16)$$

Методика поверки

Результат сравнивается с величиной β из таблицы 6.3 для данного объема выборки.

Таблица 6.3 – Предельные значения β

| | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| N | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| β | 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 |
| β | 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.

Относительное СКО должно находиться в пределах:

| | |
|-----------|------|
| - с ДТП | 2 %; |
| - с ДТХ | 2 %; |
| - с ПРД | 4 %; |
| - с ПИД | 2 %; |
| - с ПФД | 6 %; |
| - с ТИД | 4 %; |
| - с ФИД | 5 %; |
| - с ХЛД-S | 6 %; |
| - с ЭЗД | 4 %. |

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

6.3.2 Определение изменений параметров выходного сигнала хроматографа (высота или площадь пика и время удерживания) за 48 ч непрерывной работы выполняют следующим образом.

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

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

Изменения параметров выходного сигнала δ_t , %, за 48 ч непрерывной работы комплекса (высота или площадь пика и время удерживания) определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100. \quad (6.17)$$

Изменение выходного сигнала δ_t за 48 ч непрерывной работы должно находиться в пределах:

| | |
|-----------|-------------|
| - с ДТП | ± 5 %; |
| - с ДТХ | ± 10 %; |
| - с ПРД | ± 10 %; |
| - с ПИД | ± 5 %; |
| - с ПФД | ± 10 %; |
| - с ТИД | ± 10 %; |
| - с ФИД | ± 10 %; |
| - с ХЛД-S | ± 10 %; |
| - с ЭЗД | ± 10 %. |

6.3.3 Определение показателей точности 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

$$C - C_q \leq K, \quad (6.18)$$

где C_q – действительное значение содержания (добавки) компонента;

K – норматив оперативного контроля точности.

6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.4.1 Определение версии файла метрологически значимого модуля ПО Anl-Checkup.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 Anl-Checkup.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 «OK».

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, 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 Г. 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; |
| ДТХ | детектор термохимический; |
| МСД | масс-спектрометрический детектор; |
| ПИД | пламенно-ионизационный детектор; |
| ПРД | пульсирующий разрядный детектор; |
| ПФД-S | пламенно-фотометрический детектор (серный канал); |
| ПФД-P | пламенно-фотометрический детектор (фосфорный канал); |
| ТИД | термоионный детектор; |
| ФИД | фотоионизационный детектор; |
| ХЛД-S | хемилюминесцентный детектор серы; |
| ЭЗД | электронзахватный детектор; |
| КД | конструкторская документация; |
| МВИ | методика выполнения измерений; |
| НД | нормативная документация; |
| ПК | персональный компьютер; |
| ПО | программное обеспечение; |
| СКО | среднее квадратическое отклонение; |
| СО | стандартный образец. |

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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 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. 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. % 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 Показатели точности результатов измерений определяют согласно 6.3.3.

3 Режимы поверки

3.1 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующую проверяемому детектору пробу в соответствии с таблицей 6.2 или с таблицей А2. Жидкие пробы вводят при помощи дозатора автоматического жидкостного или микрошприца, газовые – газовым краном-дозатором (6-ти или 10-ти портовым), газовым шприцем или дозатором автоматическим газовым. Объем вводимой жидкой пробы (2 ± 1) мкл, объем газовой – от 0,125 до 2,0 мл. Предел детектирования определяют по формулам, приведенным в 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 А2.

3.3 Режимы поверки при программировании температуры термостата колонок приведены в таблице А1.

Таблица А1 – 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 ± 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 ± 5) мл/мин |

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

4 Средства поверки

4.1 Дополнительные средства поверки хроматографов, предназначенных для специальных анализов, и режимы поверки приведены в таблице А2.

Таблица А2 – Дополнительные средства и режимы поверки хроматографов для специальных анализов

| Детектор | Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход | Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, метанатора |
|---------------------|---|---|
| ПИД (с метанатором) | ПГС оксид углерода в азоте (аргоне), от 0,01 до 0,1 об. %. Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород), (25 ± 10) мл/мин | Молекулярные сита СаА, NaX. Температура: колонки (60 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100 °С)*** |
| ПИД (с метанатором) | ПГС диоксид углерода в азоте (аргоне), от 0,01 до 0,1 об. %. 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 °С)*** |
| ПИД | ПГС пропан в азоте (гелии), от 0,15 до 1,5 об. %. 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), от 0,15 до 1,5 об. %. Газ-носитель гелий (водород), (25 ± 10) мл/мин | Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С |
| ДТП | ПГС водород в аргоне, от 0,01 до 0,5 об. %. Газ-носитель аргон, (25 ± 10) мл/мин | Молекулярные сита СаА, NaX. Температура: колонки (60 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С |
| ДТП | ПГС азот в гелии (метане), от 0,01 до 1,5 об. %. Газ-носитель гелий (водород), (25±10) мл/мин | Молекулярные сита СаА, NaX. Температура: колонки (60 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С |

Продолжение таблицы А2

| Детектор | Проба, концентрация.* Газ-носитель, расход | Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, метанатора |
|---|--|--|
| ФИД | ПГС бензол в азоте (воздухе), от 0,0001 до 0,005 об. %. Газ-носитель гелий (азот, аргон, водород), (20 ± 10) мл/мин | Хроматон N-AW DMCS (5-10) % SE-30. Температура: колонки (80 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С |
| ПФД | ПГС сероводород в азоте, от 0,002 до 0,02 об. %. Газ-носитель гелий (азот), (40 ± 20) мл/мин | Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60 ± 20) °С; детектора (180 ± 20) °С |
| <p>*) Поверочные газовые смеси (ПГС) должны соответствовать ТУ 6-16-2956-92. Относительная погрешность концентрации компонентов не более ±10 %. Поверку хроматографов, предназначенных для специальных анализов, допускается проводить по указанным в таблице компонентам. Указанные компоненты могут содержаться в стандартных образцах многокомпонентных смесей, (например, государственные стандартные образцы состава природного газа магистрального ГСО-ПГМ, имитаторы природного газа ИПГ) аттестованных в установленном порядке. При этом, диапазон концентраций компонентов должен соответствовать диапазону, указанному в таблице.</p> <p>**) Колонки насадочные металлические или стеклянные длиной от 1 до 3 м, внутренним диаметром от 2 до 3 мм. Допускается применение хроматографических колонок, поставляемых предприятием-изготовителем с хроматографом, обеспечивающих требуемое разделение поверочных смесей. Хроматографические колонки должны иметь паспорт (см. приложение Д) с обязательным приложением хроматограммы. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках с учетом указаний, приведенных в соответствующих разделах настоящей методики.</p> <p>***) Указаны: рабочая температура метанатора и температура метанатора при определении уровня флуктуационных шумов (в скобках).</p> | | |

4.2 Эффективность колонок, указываемая в паспорте на колонку (приложение Д), рассчитывается по формуле:

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_{y0}}{A}\right)^2 / L, \quad (1)$$

Методика поверки

| | | |
|-----|----------|--|
| 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 МИ по ГОСТ 8.563-2009 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МИ. В соответствующем разделе протокола поверки хроматографа указываются данные о режимах поверки, хроматографических колонках и контрольной пробе.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Операции, режимы и средства поверки хроматографа
с масс-спектрометрическим детектором

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 В данном приложении указаны операции, режимы и средства поверки хроматографа с детектором МСД.

1.2 При поверке все подключения, задание режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф 214.2.840.073РЭ и инструкцией по монтажу, пуску и проверке на МСД 214.2.840.068ИМ или руководством по эксплуатации 214.2.840.083РЭ.

При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице Б 1.

Таблица Б 1 – Операции поверки

| Наименование операции | Номер пункта методики | Проведение операции при | | |
|--|-----------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| | | выпуске из производства | выпуске из ремонта | периодической поверке |
| Внешний осмотр | 2.1 | Да | Да | Да |
| Опробование – определение предела детектирования | 2.2 | Да | Да | Да ¹ |
| Определение метрологических характеристик: | 2.3 | | | |
| определение относительного СКО выходного сигнала | 2.3.1 | Да | Да | Да ¹ |
| определение изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы | 2.3.2 | Нет | Да | Да ¹ |
| ¹) При отсутствии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ по ГОСТ 8.563-96. | | | | |

2 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

2.1 Внешний осмотр

2.1.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

соответствие комплектности хроматографа, МСД данным формуляра;

чёткость маркировки;

исправность механизмов и крепежных деталей.

2.2 Опробование – определение предела детектирования

2.2.1 Для определения предела детектирования (чувствительности) устанавливаются режимы работы хроматографа и МСД, приведенные в таблице 2.

Таблица Б 2 – Режимы работы хроматографа и МСД

| Наименование параметров | Значения параметров |
|---|-------------------------|
| Хроматограф | |
| Температура испарителя °С | (220 - 300) °С |
| Температура термостата колонки в режиме программирования: | |
| - начальная температура | (40 - 90) °С – 1 мин; |
| - конечная температура | (225 - 250) °С – 5 мин; |
| - скорость нагрева | (10 - 30) °С/мин |
| Режим ввода пробы | "Без деления потока" |
| Расход газа-носителя (гелия) через колонку | (1 - 1,5) мл/мин |
| МСД | |
| Режим ионизации | Электронный удар |
| Интервал сканирования | от 50 до 350 а.е.м. |
| Время сканирования | 0,2 с |
| Температура переходной линии | (200 – 260) °С |
| Температура ионного источника | 200 °С |
| Примечание – Режимы проверки, указанные в таблице, приведены для справок и могут быть изменены в процессе поверки. При этом оптимальные режимы проверки фиксируются в хроматограммах первичной поверки, поставляемых с хроматографом (см. 214.2.840.073ФО). | |

2.2.2 Вводят в хроматограф 1 мкл гексахлорбензола концентрацией 1 пг/мкл в изо-октане не менее пяти раз.

2.2.3 С помощью программного обеспечения МСД определяют ширину хроматографического пика на полувысоте и отношение сигнал/шум по масс-хроматограмме на молекулярном пике M/Z 284 для гексахлорбензола.

2.2.4 Значение ширины хроматографического пика должно быть не более 4 с, значение отношения сигнал/шум не менее 1000:1.

2.3 Определение метрологических характеристик

2.3.1 Определение относительного СКО отклонения параметров выходного сигнала.

При проверке применяют контрольные растворы, приведенные в таблице А3 с концентрацией 100 пг/мкл.

Устанавливают режимы работы хроматографа и МСД, приведенные в таблице А2.

В хроматограф вводят контрольный раствор не менее 5 раз.

С помощью программного обеспечения МСД для каждого ввода контрольной смеси определяют время удержания и площадь пика X_i по масс-хроматограмме на молекулярном пике M/Z 284 для гексахлорбензола.

Вычисляют среднее арифметическое значение параметров выходного сигнала \bar{X} : времени удерживания, площади пика.

Относительное СКО параметров выходного сигнала рассчитывают по формуле:

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

где σ - относительное СКО времени удержания или площади пика;

n – число вводов пробы;

X_i – текущий результат измерения времени удержания или площади пика;

\bar{X} – среднее арифметическое значение времени удержания или площади пика.

Значение относительного СКО параметров выходного сигнала не должно превышать 6 %.

2.3.2 Определение относительного изменения параметров выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы.

Методика поверки

Проводят операции по 2.3.1.

Через 8 часов непрерывной работы повторяют операции по 2.3.1. Относительные изменения параметров выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы рассчитывают по формуле:

$$\delta i = \frac{\overline{X_t} - \overline{X}}{\overline{X}} \times 100$$

где \overline{X} и $\overline{X_t}$ – средние арифметические значения параметров выходного сигнала в начале и конце непрерывной работы за 8 ч.

Значения относительного изменения параметров выходного сигнала не должны превышать 10 %.

3 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

3.1 Средства поверки для хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (МСД) приведены в таблице А3. Допускается использовать другие средства поверки с соответствующими техническими характеристиками.

Таблица Б 3 – Средства поверки для хроматографа с МСД

| Номер пункта методики | Наименование и тип | Обозначение, нормативный документ | Технические характеристики |
|-----------------------|---------------------|--|---|
| 2.2, 2.3.1, 2.3.2 | Колонка капиллярная | CR-5ms, 15m*0.25mm*0.25mkm, Cat.N 6.904.632 или аналогичная | Длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм |
| 2.2, 2.3.1, 2.3.2 | Гексахлорбензол | ГСО 7495-98 | 99,8 %. Концентрация 100 пг/мкл Растворитель изо-октан или гексан |

3.2 При проведении поверки применяют в качестве газа-носителя гелий газообразный марки "60" по ТУ 2114-001-45905715-02 или по ТУ 0271-001-45905715-02 (объемная доля гелия не менее 99,9999 %).

Примечания.

1 Допускается изменение приведенной в настоящем приложении последовательности испытаний.

2 Значение характеристик по 2.2, измеренных при периодической поверке, могут отличаться от значений, измеренных при первичной поверке, но не более чем в 5 раз.

3 При наличии нормативной документации на МИ по ГОСТ 8.563-2009 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МИ. В хроматограммах поверки указываются данные о режимах поверки, хроматографических колонках и контрольной пробе.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

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_i) определяют по формуле

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

где m_i – 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 1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного компонента от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/мл 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/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 Г
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 хроматографа | 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 | σ_t | σ_h | σ_S |
| | | | | | | | | | |

5 Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы (для МСД за 8 часов)

| Детектор | Значение выходного сигнала | | | Среднее арифметическое значение выходного сигнала | | | Значение по ТУ | | | Действительное значение | | |
|----------|----------------------------|----------|----------|---|-------|-------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | t_{ti} | h_{ti} | S_{ti} | t_t | h_t | S_t | $\delta_{t,t}$ | $\delta_{t,h}$ | $\delta_{t,S}$ | $\delta_{t,S}$ | $\delta_{t,t}$ | $\delta_{t,h}$ |
| | | | | | | | | | | | | |

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 МИ |
|---|--|--|
| | | |

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 Д
Форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную

КОЛОНКА НАСАДОЧНАЯ

Паспорт

1 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

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

2 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Колонка хроматографическая насадочная зав. № _____ изготовлена и принята в соответствии с требованиями действующей 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.

| Лист регистрации изменений | | | | | | | | | |
|----------------------------|-------------------------|------------|-------|----------------|---------------------------------|----------|--|-------|------|
| Изм. | Номера листов (страниц) | | | | Всего листов (страниц) в докум. | № докум. | Входящий № сопроводительного докум. и дата | Подп. | Дата |
| | измененных | замененных | новых | аннулированных | | | | | |
| | | | | | | | | | |