

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора

ФБУ «Марийский ЦСМ»



А.Г. Учайкин

«23» ноября 2018 г.



Хроматографы «Хроматэк-Кристалл 9000»

Методика поверки

214.2.840.073-02Д

г. Йошкар-Ола

2018 г.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей методике применены следующие сокращения:

ГСО – государственный стандартный образец;

ДТП – детектор по теплопроводности;

ДТХ – детектор термохимический;

МСД – масс-спектрометрический детектор;

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПФД – пламенно-фотометрической детектор;

ПФД-S – пламенно-фотометрической детектор (серный канал);

ПФД-R – пламенно-фотометрической детектор (фосфорный канал);

ПРД – пульсирующий разрядный детектор;

ТИД – термоионный детектор;

ФИД – фотоионизационный детектор;

ХЛД-S – хемилюминисцентный детектор серы;

ЭЗД – электронно-захватный детектор;

МВИ – методика выполнения измерений;

МИ – методика измерений;

НД – нормативный документ;

ПК – персональный компьютер;

ПО – программное обеспечение;

ПГС – поверочная газовая смесь;

РЭ – руководство по эксплуатации;

СИ – средство измерения;

СО – стандартный образец;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

ТУ – технические условия.

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

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

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

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

Допускается периодическая поверка хроматографа с меньшим или большим количеством детекторов, чем указано в спецификации при поставке, на основании письменного заявления владельца хроматографа с соответствующей записью в свидетельстве о поверке и (или) формуляре.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции		
		при выпуске из производства	при выпуске из ремонта	при периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.4	Да	Да	Да
Опробование:	6.2			
- определение уровня флуктуационных шумов	6.2.1	Да	Да	Да ¹⁾
- определение дрейфа нулевого сигнала	6.2.2	Да	Да	Да ¹⁾
- определение предела детектирования	6.2.3	Да	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик:	6.3			
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да ¹⁾
- определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа ³⁾	6.3.2	Нет	Да	Нет

Продолжение таблицы 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции		
		при выпуске из производства	при выпуске из ремонта	при периодической поверке
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений*	6.3.3	Нет	Нет	Да ²⁾
¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке. ²⁾ При наличии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке, проверку выполнять согласно соответствующему разделу методики измерений. ³⁾ Допускается уменьшать время непрерывной работы до 8 часов				

*МВИ – для средств измерений, используемых в государствах, входящих в Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации.

Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, поверка прекращается.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют средства поверки (приборы, оборудование, материалы и реактивы), указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Наименование	Техническая характеристика
Весы неавтоматического действия ГОСТ OIML R 76-1-2011	Наибольший предел взвешивания 200 г. Класс точности высокий (II).
Микрошприц SGE-Chromatec-02-10 мкл Reg. № 39206-08 ТУ 4321-011-12908609-08	Вместимость 10 мкл, значение относительного СКО случайной составляющей погрешности дозирования не более 1 %.
СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -Ю-1) ГСО 10506-2014	Объемная доля пропана от 0,1 до 1,0 %
СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-1) ГСО 10531-2014	Объемная доля водорода от 0,0001 до 1,0 %
СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2) ГСО 10532-2014	Объемная доля метана от 0,0001 до 0,001 %
СО состава искусственной газовой смеси серосодержащих соединений (СС-Ю-1) ГСО 10518-2014	Объемная доля сероводорода от 0,0001 до 0,05 %
СО состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана) ГСО 8890-2007	Массовая доля основного вещества не менее 98,0 %
СО состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008	Массовая доля основного вещества не менее 98,0 %
СО состава бензола ГСО 7141-95	Молярная доля основного вещества не менее 99,3 %

Продолжение таблицы 2

Наименование	Техническая характеристика
СО состава пестицида фенитротиона ГСО 7415-97	Массовая доля основного вещества не менее 98,0 %
СО массовой концентрации гептана в нонане (СО ГН-Хроматэк) ГСО 10956-2017	Массовая концентрация гептана в нонане от 0,90 до 1,10 мг/см ³
н-Гептан эталонный по ГОСТ 25828-83	Массовая доля основного вещества не менее 99,0 %
н-Гексан, «хч» ТУ 2631-158-44493179-13	Массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.
Октан, «ч» ТУ 6-09-3748-74	Массовая доля основного вещества не менее 98,0 %.
Нонан, «чда» ТУ 2631-153-44493179-13	Массовая доля основного вещества не менее 99,0 %.
Изооктан «хч» для хроматографии ТУ 6-09-921-76	Массовая доля основного вещества не менее 99,5 %

Допускается использование других химически чистых веществ, для которых нормируются метрологические характеристики в соответствии с нормативными документами изготовителя (при условии наличия аналогов, находящихся в Реестре утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации или выпускаемых по межгосударственным стандартам).

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1 Рег. № 5738-76	Диапазон измерений от 80 до 106 кПа, ПГ ±0,2 кПа
Прибор комбинированный Testo-608-N1 Рег № 53505-13	Диапазон измерений: - относительной влажности воздуха от 15 до 85 %, ПГ ±3 %; - температуры воздуха от 0 до плюс 50 °С, ПГ ±0,5 °С
Вольтамперфазометр цифровой Регометр Рег. № 29125-05	Диапазон измерений: - напряжения от 40 до 600 В, ПГ ±(0,005X+1,2) В - частоты от 20 до 100 Гц, ПГ ±0,1 Гц
Бюретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 29251	Класс точности 2, вместимость 100 см ³
Колбы мерные по ГОСТ 1770-74	Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100,500 см ³
Пипетки по ГОСТ 29227-91	Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 см ³
Азот особой чистоты ГОСТ 9293-74	Объемная доля основного вещества не менее 99,996 %

Продолжение таблицы 3

Наименование	Технические характеристики
Гелий газообразный, марка А ТУ 0271-135-31323949-2005	Объемная доля основного вещества не менее 99,995 %
Азот 6.0 ТУ 2114-009-45905715-2011	Объемная доля основного вещества не менее 99,9999 %
Аргон газообразный, высший сорт ГОСТ 10157-79	Объемная доля основного вещества не менее 99,993 %
Водород технический*, марка А по ГОСТ 3022-80	Объемная доля основного вещества не менее 99,99 %
Воздух** по ГОСТ 17433-80	Класс загрязненности I
Адсорбент - оксид алюминия активный, марка АОА-1, ГОСТ 8136-85	Фракция от 0,25 до 0,50 мм
Гелий газообразный марки 6.0 ТУ 0271-001-45905715-2016	Объемная доля основного вещества не менее 99,9999 %
Гелий газообразный марки 5.0 ТУ 0271-001-45905715-2016	Объемная доля основного вещества не менее 99,999 %
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	-
Колонки газохроматографические*** (насадочные и капиллярные)	Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм
<p>* Или генератор водорода 214.4.464.014 ** Или компрессор воздуха 214.2.933.002 *** При наличии нормативной документации на методики измерений технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям методики измерений. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках с учетом указаний, приведенных в соответствующих разделах данной методики.</p>	

2.3 Допускается использовать другие средства поверки, вспомогательные материалы и оборудование, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей методике.

Допускается проводить поверку хроматографа только по одному из контрольных веществ, заявленных для данного детектора.

3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

3.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник юридического лица или индивидуального предпринимателя, аккредитованного на право выполнения работ по поверке средств измерений, проводящий поверку в порядке, установленном

действующими нормативными документами в области обеспечения единства средств измерений.

3.2 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на поверяемый хроматограф.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 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», «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», «Гигиенические требования к устройству и эксплуатации радиоизотопных приборов», «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010).

4.2 В помещении, где проводится поверка хроматографа количество горючих газов и легковоспламеняющихся веществ должно быть в количествах недостаточных для создания взрывоопасной смеси.

4.3 Источниками опасности хроматографа являются:

- источник бета-излучения (при наличии в составе хроматографа детектора ЭЗД);
- токоведущие части хроматографа, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (1,0 МПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру;
- вакуумная камера и вакуумные магистрали МСД, находящаяся под вакуумом;
- газы-реагенты для химической ионизации МСД (метан, изобутан, аммиак);
- газообразный водород.

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

ВНИМАНИЕ: ДЕТЕКТОР ЭЗД НЕ РАЗБИРАТЬ. ПЛОМБУ НЕ СРЫВАТЬ!

4.5 Все составные части хроматографа, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены.

4.6 При открытых верхней крышке и дверке термостата запрещается прикасаться руками к нагретым частям термостата, 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, разработанных 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 не более 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. Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении В;

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

– проведена проверка герметичности газовых линий согласно указаниям руководства по эксплуатации хроматографа.

При наличии нормативной документации на методики измерений подготовительные работы должны быть проведены в соответствии с требованиями раздела о подготовке к проведению измерений МВИ.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают следующее:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков формуляру;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость маркировки.

6.2 Опробование

6.2.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детекторов проводится с помощью программы «Хроматэк Аналитик», согласно требованиям эксплуатационной документации. При проверке уровня шумов задается фильтрация 1 Гц.

При поверке хроматографов с детекторами ДТП и ДТХ используют газ-носитель гелий, при проверке других детекторов – гелий (кроме ЭЗД) или азот. Все работы, относящиеся к поверке хроматографа, выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Значения параметров режима работы хроматографа приведены в таблице 4.

При наличии нормативной документации на методики измерений, режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений методики.

Таблица 4 – Значения параметров

Детектор	Наименование параметра	Значение параметра*
ПВД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	60±20
	- детектора	160±10
	- испарителя	150±10
	Расход газа-носителя (азот), см ³ /мин	25±10
ПФД-S ПФД-R	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	200±20
	- детектора	200±20
	- испарителя	250±20
	Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин	20±10

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра	Значение параметра*
ТИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин	190±20 300±50 250±20 25±10
ДТП стандартного исполнения, ДТП повышенной чувствительности	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (гелий или аргон), см ³ /мин	80±20 80±20 160±20 25±10
ДТП микро, ДТП микро повышенной чувствительности	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (гелий марки 6.0 или аргон), см ³ /мин	60±20 80±20 160±20 1,5±1,0
ДТХ	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (гелий, азот, аргон, воздух), см ³ /мин	60±20 120±50 160±20 25±15
ФИД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин	60±20 180±20 160±20 25±10
ПРД	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора Расход газа-носителя (гелий марки 5.0), см ³ /мин	50±20 100±20 25±10
ХЛД-S	Температура термостатов, °С: - колонок - конвертера - испарителя Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	35±5 600±10 70±10 8±2
ЭЗД стандартного исполнения	Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот), см ³ /мин Ток ЭЗД, отн. ед.	190±20 250±20 250±20 30±10 125±25

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра	Значение параметра*
ЭЗД микро	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	200±20
	- детектора	260±20
	- испарителя	250±20
	Расход газа-носителя (азот марка 6.0), см ³ /мин	1,5±1,0
	Поддув (азот марка 6.0), см ³ /мин	5±3
	Анодный газ (азот марка 6.0), см ³ /мин	5±3
	Ток ЭЗД, отн. ед.	125±25
* Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов. Значения параметров, указанные в таблице, приведены для справок и могут быть изменены в процессе поверки. Оптимальные значения параметров фиксируются в хроматограммах первичной поверки, поставляемых с ЭД на хроматограф.		

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

Уровень флуктуационных шумов, с целью последующего расчета предела детектирования, определяют следующим образом.

Производят запись шумов в течение интервала времени не менее 1 мин для каждого детектора (снимают хроматограмму без ввода пробы). Значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов ПИД, ПФД-S, ПФД-Р, ТИД, ФИД, ХЛД-S [в амперах (А)] и детекторов ДТП (всех исполнений), ДТХ, ПРД [в вольтах (В)] определяются с помощью программы «Хроматэк Аналитик» по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (1)$$

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 ПИД, ТИД, ФИД $K_{np} = 3,9 \cdot 10^9$ В/А;

для ПФД-S, ПФД-Р $K_{np} = 7,2 \cdot 10^6$ В/А;

для ДТП (все исполнения) и ДТХ $K_{np} = 1,0 \cdot 10^3$ В/В;

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

для ПРД $K_{np} = 5,0 \cdot 10^{-1}$ В/В.

Значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ_x ЭЗД (всех исполнений) [в амперах (А)] определяют по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x \cdot K_{np}}{U_{вых}}, \quad (2)$$

214.2.840.073-02Д

где $U_{\text{вых}}$ – выходной сигнал усилителя, В;

K_{np} – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала.

$$K_{np} = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ В/Ом}$$

Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов должны быть не более:

ПИД	$1,3 \cdot 10^{-14} \text{ А};$
ПФД-S, ПФД-R	$2,0 \cdot 10^{-11} \text{ А};$
ТИД	$1,5 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ДТП стандартного исполнения	$1,0 \cdot 10^{-7} \text{ В на гелии}; 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ В на аргоне};$
ДТП повышенной чувствительности	$1,0 \cdot 10^{-7} \text{ В на гелии}; 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ В на аргоне};$
ДТП микро	$1,5 \cdot 10^{-7} \text{ В на гелии}; 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ В на аргоне};$
ДТП микро повышенной чувствительности	$1,5 \cdot 10^{-7} \text{ В на гелии}; 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ В на аргоне};$
ДТХ	$4,0 \cdot 10^{-6} \text{ В};$
ЭЗД стандартного исполнения	$5,0 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ЭЗД микро	$1,0 \cdot 10^{-12} \text{ А};$
ФИД	$1,0 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ПРД	$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ В};$
ХЛД-S	$2,0 \cdot 10^{-11} \text{ А}$

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

Дрейф нулевого сигнала определяют следующим образом.

В течение 1 ч регистрируют хроматограмму без ввода пробы.

Значения дрейфа нулевого сигнала детекторов ПИД, ПФД-S, ПФД-R, ТИД, ФИД, ХЛД-S, [в амперах в час (А/ч)] и детекторов ДТП (всех исполнений), ДТХ, ПРД [в вольтах в час (В/ч)] определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (3)$$

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

Значение дрейфа нулевого сигнала детекторов ЭЗД (всех исполнений) [в амперах в час (А/ч)] определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y \cdot K_{np}}{U_{\text{вых}}}, \quad (4)$$

Полученные значения дрейфа нулевого сигнала детекторов должны быть не более:

ПИД	$4,0 \cdot 10^{-13} \text{ А/ч};$
ПФД-S, ПФД-R	$1,0 \cdot 10^{-10} \text{ А/ч};$
ТИД	$1,0 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$
ДТП стандартного исполнения	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ В/ч};$
ДТП повышенной чувствительности	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ В/ч};$
ДТП микро	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ В/ч};$
ДТП микро повышенной чувствительности	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ В/ч};$
ДТХ	$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ В/ч};$
ЭЗД стандартного исполнения	$2,0 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$
ЭЗД микро	$2,0 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$
ФИД	$2,0 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$

ПРД	$6,0 \cdot 10^{-3}$ В/ч;
ХЛД-S	$4,0 \cdot 10^{-10}$ А/ч.

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

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.

6.2.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный образец (таблица 5). Жидкие пробы вводят при помощи дозатора автоматического жидкостного или микрошприца, газовые - газовым краном-дозатором, шприцем или дозатором автоматическим газовым.

Объем вводимой жидкой пробы составляет от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ см³, объем газовой пробы составляет от 0,125 до 2,000 см³.

Значения параметров режима работы хроматографа приведены в таблице 4.

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

Определение предела детектирования допускается совмещать с определением относительного СКО.

Таблица 5 – Контрольные образцы, колонки

Детектор	Контрольный образец, концентрация	Колонки, наполнение
ПИД	Гептан в октане (нонане) от 0,5 до 1,5 мг/см ³	Насадочная, хроматон N-AW-DMCS SE-30
	Пропан в азоте (гелии) объемная доля от 0,1 до 1,0 %	Насадочная, оксид алюминия АОА-1
ДТП стандартного исполнения, ДТП повышенной чувствительности	Гептан в октане (нонане) от 0,5 до 1,5 мг/см ³	Насадочная, хроматон N-AW-DMCS SE-30
	Пропан в азоте (гелии) объемная доля от 0,1 до 1,0 %	Насадочная, оксид алюминия АОА-1
	Водород в азоте объемная доля от 0,01 до 1,0 %	Насадочная, молекулярные сита СаА (5 А)
ДТП микро, ДТП микро повы- шенной чувстви- тельности	Гептан в октане (нонане) от 0,5 до 1,5 мг/см ³	Капиллярная, SE-30 (HP-1)
	Пропан в азоте (гелии), объемная доля от 0,1 до 1,0 %	Капиллярная, SE-30 (HP-PLOTQ)
	Водород в азоте, объемная доля от 0,01 до 1,0 %	Капиллярная, молекулярные сита СаА (5 А)
ДТХ	Водород в азоте объемная доля от 0,01 до 0,50 %	Молекулярные сита СаА (5 А)
ЭЗД стандартного исполнения	Линдан в гексане (4,0–5,0)·10 ⁻⁵ мг/см ³	Насадочная, хроматон N-AW-DMCS SE-30
ЭЗД микро	Линдан в гексане (4,0–5,0)·10 ⁻⁵ мг/см ³	Капиллярная, SE-30 (HP-1)
ТИД, ПФД-S, ПФД-R	Фенитроцион в гексане (0,9–1,1)·10 ⁻² мг/см ³	Насадочная, хроматон N-AW-DMCS SE-30

Продолжение таблицы 5

Детектор	Контрольный образец, концентрация	Колонки, наполнение
ФИД	Бензол в октане от 0,09 до 0,11 мг/см ³	Насадочная, хроматон N-AW-DMCS SE-30
ПРД	Метан в гелии (водород в гелии), объемная доля от 0,0001 до 0,001 %	Молекулярные сита СаА (5 А)
ХЛД-S	Сероводород в азоте объемная доля от 0,0001 до 0,05 %	Колонка капиллярная НР-1 30 м x 0,53 мм x 5 мкм

Предел детектирования C_{\min} , г/с (кроме ДТП (всех исполнений) и ДТХ) рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}} \quad (5)$$

для детекторов ДТП (всех исполнений), и ДТХ в г/см³ – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{2H}} \quad (6)$$

где G – масса контрольного вещества, г;

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

V_{2H} – расход газа-носителя, см³/с.

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

$$G_{жс} = V_{жс} \cdot C_n \cdot C_o \quad (7)$$

где $V_{жс}$ – объем жидкого контрольного образца, см³;

C_n – концентрация контрольного образца, мг/см³;

C_o – коэффициент учитывающий содержание углерода в гептане равный 0,837, фосфора и серы в фенитротиионе, равный соответственно 0,112 и 0,116.

При использовании других средств поверки (для детекторов ПФД-S, ПФД-Р и ТИД), отличных от указанных в п. 2.1, коэффициенты, учитывающие содержание фосфора и серы должны быть скорректированы.

В остальных случаях (для детекторов ДТП (всех исполнений), ДТХ, ЭЗД) коэффициент принимается равным единице.

При использовании газовой пробы масса контрольного вещества (G_2) в граммах, определяется по формуле

$$G_2 = V_2 \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_2 \cdot C_0}{R(T + 273)} \quad (8)$$

где V_2 – объем газовой пробы, см³;

P – атмосферное давление, Па;

M – молярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль,

сероводорода $M = 34$ г/моль,

водорода $M = 2$ г/моль;

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание серы в сероводороде, равный 0,941; содержание углерода в пропане (для детектора ПИД) равен 0,818

В остальных случаях коэффициент принимается равным единице.

C_z – объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R – газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6$ Па·м³·моль⁻¹·К⁻¹;

t – температура окружающей среды, °С.

Для специальных анализов (Приложение А) предел детектирования C_{\min} , % определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (9)$$

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

C_i – объемная доля i -го компонента в контрольном веществе, %;

h_i – среднее арифметическое значение высоты пика, В.

Допускается проводить определение флуктуационных шумов, предела детектирования и относительного СКО при установленной в хроматограф капиллярной колонке. Предел детектирования рассчитывается с учетом коэффициента деления пробы.

$$G = \frac{G_u}{K_{\text{он}}} \quad (10)$$

где G_u – масса контрольного компонента, вводимого в испаритель, г;

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

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

$$K_{\text{он}} = 1 + \frac{V_{\text{сб}}}{V_{\text{к}}} \quad (11)$$

где $V_{\text{к}}$ – расход газа-носителя через капиллярную колонку, см³/мин;

$V_{\text{сб}}$ – расход газа-носителя на сброс пробы, см³/мин.

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

Полученные значения предела детектирования должны быть не более:

ПИД	$1,1 \cdot 10^{-12}$ г/с по углероду в углеводородах (гептане, пропане и др.);
ПФД-Р	$1,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по фосфору в фосфорорганических соединениях;
ПФД-S	$8,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по сере в серосодержащих соединениях;
ТИД	$1,5 \cdot 10^{-14}$ г/с по фосфору в фосфорорганических соединениях;
ДТП стандартного исполнения	$2,0 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ по гептану или пропану
ДТП повышенной чувствительности	$4,0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по гептану или пропану
ДТП повышенной чувствительности	$1,0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по водороду;
ДТП микро	$1,0 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ по гептану или пропану
ДТП микро	$8,0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по водороду;

ДТП микро повышенной чувствительности	$4,0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по гептану или пропану
ДТП микро повышенной чувствительности	$1,0 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по водороду;
ДТХ	$1,8 \cdot 10^{-10}$ г/см ³ по водороду;
ЭЗД стандартного исполнения	$1,7 \cdot 10^{-14}$ г/с по линдану;
ЭЗД микро	$3,9 \cdot 10^{-15}$ г/с по линдану;
ФИД	$2,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по бензолу;
ПРД	$2,4 \cdot 10^{-13}$ г/с по метану или водороду;
ХЛД-S	$5,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по сере в сероводороде.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала определяют с помощью программы «Хроматэк Аналитик» при условиях, указанных в таблице 4, с применением контрольных образцов, приведенных в таблице 5. Одновременно допускается выполнять определение предела детектирования.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех информативных параметров выходного сигнала, для которых эта характеристика нормирована (времени удерживания (t), высоты (h) или площади пика (s)).

Вводят в хроматограф пять или более раз контрольный образец, соответствующий поверяемому детектору. С помощью ПО определяют значения выходного сигнала (t_i, h_i, S_i), находят их средние арифметические значения ($\bar{t}, \bar{h}, \bar{S}$).

Значение относительного СКО $s_t, s_h, s_s, \%$ определяют по формулам:

$$s_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (12)$$

$$s_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (13)$$

$$s_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

где n – число результатов измерений, полученное после исключения аномальных результатов.

Для определения аномальных результатов рассчитывают среднее квадратическое отклонение информативных параметров выходного сигнала x ($\bar{t}, \bar{h}, \bar{S}$) по формуле

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (15)$$

где \bar{y} – среднее арифметическое значение информативного параметра выходного сигнала.

Находят отношение для подозреваемого в аномальности результата наблюдений U_i по формуле

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x} \quad (16)$$

Полученный результат сравнивают с величиной β из таблицы 6 для данного объема выборки.

Таблица 6 – 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

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 $U_i \geq b$, то результат наблюдения аномален и его исключают из серии измерений.

Полученные значения должны быть не более, указанных в таблице 7.

Таблица 7 – Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала

Тип детектора	Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала, %			
	при дозировании с помощью автоматического дозатора	при ручном дозировании		
		по площади пика	по времени удерживания	по высоте пика
ПВД	1	2	2	2
ПФД-S, ПФД-R	1	2	4	4
ТИД	2	2	4	4
ДТП (все исполнения)	1	2	2	2
ДТХ	1	2	2	2
ЭЗД (все исполнения)	1	2	4	4
ФВД	1	2	4	4
ПВД	2	2	2	2
ХЛД-S	4	2	-	5

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

Выполняют операции по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала $\bar{X}(\bar{t}, \bar{h}, \bar{S})$.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров $\bar{X}_t(\bar{t}_t, \bar{h}_t, \bar{S}_t)$

Относительное изменение параметров выходного сигнала (времени удерживания, высоты, и площади пика) d_t , %, за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле

$$d_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}}{\bar{X}} 100 \quad (17)$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа d_t , должны быть не более:

ПВД	±5 %;
ПФД (все исполнения)	±10 %;
ТИД	±10 %;
ДТП (все исполнения)	±5 %;
ДТХ	±10 %;
ЭЗД (все исполнения)	±10 %;
ФВД	±10 %;
ПВД	±10 %;
ХЛД-S	±10 %.

6.3.3 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, проводят в условиях и на образцах для контроля, указанных в НД на методику измерений.

Задают значения параметров режима работы хроматографа, установленные в НД на методику измерений. Вводят в хроматограф контрольный образец, указанный в методике.

Полученный результат измерения (С) должен удовлетворять условию:

$$| C - C_q | \leq K, \quad (18)$$

где C_q – действительное значение содержания компонента в контрольном образце;

K – норматив контроля, установленный в НД на методику измерения.

6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.4.1 В хроматографах «Хроматэк-Кристалл 9000» возможно применение двух версий ПО, идентификационные данные которых приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
Идентификационное наименование ПО	Хроматэк Аналитик	Хроматэк Аналитик
Номер версии (идентификационный номер) ПО	2.6.0.9 и выше	3.0.0.2 и выше

Продолжение таблицы 8

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
Цифровой идентификатор ПО	b55a8ef086260598cb47893e25a34799	183cfadacae1872240739164795ebcb4
Идентификационное наименование файлов ПО	AnlCheckup.dll	Analytic3Core.dll
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	MD5	

С помощью программы MS Windows «Проводник» находят в папке установки ПО «Хроматэк Аналитик» файл AnlCheckup.dll и открывают диалог «Свойства файла».

- Файл AnlCheckup.dll должен иметь версию 2.6.0.9 и выше
- Файл Analytic3Core.dll должен иметь версию 3.0.0.2 и выше

6.4.2 Определение хэш-кода файла метрологически значимого модуля ПО.

На установочном диске с ПО «Хроматэк Аналитик» входят в папку «Utils» и запускают программу md5summer.exe. Выбирают папку, в которую было установлено ПО «Хроматэк Аналитик» (см. документ Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик». Руководство пользователя 214.00045-51И). Нажимают «Create sums». Выбирают файл AnlCheckup.dll (для «Хроматэк Аналитик» версии 2.6.0.9 и выше) или Analytic3Core.dll (для «Хроматэк Аналитик» версии 3.0.0.2 и выше). Нажимают «Add». Нажимают «OK». Сохраняют под любым именем файл с расширением *.md5.

Открывают с помощью программы блокнота сохраненный файл с расширением *.md5 и сравнивают приведенный там хэш-код, со значением, указанным в таблице 8.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Положительные результаты первичной поверки хроматографа оформляют записью в формуляре хроматографа, удостоверенной подписью и клеймом поверителя. К формуляру прилагают хроматограммы с указанием значений параметров режима, полученные при поверке.

7.2 Результаты периодической поверки хроматографа заносят в протокол поверки по форме, указанной в приложении Г.

7.3 При положительных результатах периодической поверки оформляют свидетельство о поверке установленной формы или (и) вносят запись в формуляр хроматографа о прохождении периодической поверки, заверенную подписью и клеймом поверителя.

7.4 На хроматограф, не прошедший поверку, выдается извещение о непригодности с указанием причины непригодности.

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, методик измерения и др.).

К специальным анализам относятся:

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) анализ методом реакционной хроматографии – проводится 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.п. 6.2.1, 6.2.2 настоящей методики.

1.2 В протокол поверки хроматографа вносится уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала детектора ПИД с метанатором, работающим при пониженной температуре.

1.3 Для определения предела детектирования детектора ПИД с метанатором вводится проба в соответствии с данными, указанными в таблице А2 приложения А. Максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала определяется при рабочей температуре метанатора. Предел детектирования рассчитывается по формуле 9 настоящей методики поверки.

Предел детектирования детектора ПИД с метанатором должен быть не более $1 \cdot 10^{-4}$ % (объемная доля) оксида углерода 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 за 48 часов непрерывной работы хроматографа определяют в соответствии с подразделами 6.3.1 и 6.3.2 настоящей методики поверки.

2.2 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, определяется согласно п. 6.3.3 настоящей методики поверки.

3 Режимы работы хроматографа при проведении поверки

3.1 Режимы работы хроматографа при проведении поверки приведены в таблице А2 приложения А.

3.2 Режимы работы хроматографа при программировании температуры термостата колонок приведены в таблице А1 приложения А.

Таблица А1 – Режимы работы хроматографа при программировании температуры термостата колонок

Наименование параметра	Значение параметра
Температура первой изотермы термостата колонок	(60±20) °С
Время первой изотермы	(5±1) мин
Скорость изменения температуры термостата колонок в режиме программирования	(10±5) °С/мин
Температура второй изотермы термостата колонок	(180±20)°С
Температура термостатов детекторов	(200±20) °С
Расход газа-носителя	(20±5) см ³ /мин

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

3.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный образец, в соответствии с таблицей 5 настоящей методики или таблицей А2 приложения А. Все действия и расчеты выполняют согласно подразделу 6.2.3 настоящей методики.

Время переключения колонок, режимы анализа для хроматографов с переключением колонок приводятся в хроматограммах, полученных при проведении первичной поверки на предприятии-изготовителе.

4 Дополнительные средства поверки

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

Таблица А2 – Дополнительные средства поверки и значения параметров режима работы хроматографов для специальных анализов

Детектор	Проба, концентрация,* газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, испарителя (метанатора)***
ПИД (с метанатором)	ГСО 10520-2014 СО состава искусственной газовой смеси-«трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1) (объемная доля оксида углерода в аргоне (азоте) от 0,01 до 0,1 %) Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см ³ /мин	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100 °С)
ПИД (с метанатором)	ГСО 10520-2014 СО состава искусственной газовой смеси-«трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1) (объемная доля диоксида углерода в аргоне (азоте) от 0,01 до 0,1 %) Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см ³ /мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С; метанатора от 310 до 330 °С (100 °С)
ПИД	ГСО 10520-2014 СО состава искусственной газовой смеси-«трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1) (объемная доля пропана в азоте (гелии) от 0,1 до 10 %) Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см ³ /мин	Hayesep (Porapak); Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С

Продолжение таблицы А2

Детектор	Проба, концентрация.* газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, испарителя (метанатора)***
ДТП стандартного исполнения, ДТП повышенной чувствительности	ГСО 10520-2014 СО состава искусственной газовой смеси-«трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1) (объемная доля пропана в азоте (гелии) от 0,1 до 10,0 % Газ-носитель гелий (водород) (25 ±10) см ³ /мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ДТП стандартного исполнения, ДТП повышенной чувствительности	ГСО 10520-2014 СО состава искусственной газовой смеси-«трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1) (объемная доля водорода в аргоне от 0,01 до 10 %) Газ-носитель аргон, (25 ±10) см ³ /мин	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ДТП стандартного исполнения, ДТП повышенной чувствительности	ГСО 10521-2014 СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-1) (объемная доля азота в метане (гелии), от 0,01 до 10 %) Газ-носитель гелий (водород) (25 ±10) см ³ /мин	Молекулярное сито СаА, NaX. Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ПФД	ГСО 10518-2014 СО состава искусственной газовой смеси серосодержащих соединений (СС-Ю-1) (объемная доля сероводорода в азоте от 0,001 до 0,05 %) Газ-носитель гелий (азот) (40 ±20) см ³ /мин	Hayesep (Porapak). Температура: колонки (60±20) °С; детектора (180±20) °С
ФИД	ГСО 10521-2014 СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-1) (объемная доля бензола в азоте (воздухе) от 0,0001 до 0,1 %) Газ-носитель гелий (азот, аргон, водород), (20±10) см ³ /мин	Хроматон N-AW DMCS (5-10) % SE-30. Температура: колонки (80±20) °С; детектора (180±20) °С

*Относительная погрешность (расширенная неопределенность) концентрации компонентов в ГСО ПГС должна быть не более ±15 %. Поверку хроматографов, предназначенных для специальных анализов, допускается проводить по указанным в таблице А2 компонентам. Допускается использовать другие средства поверки, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в таблице А2. Указанные компоненты могут содержаться в других стандартных образцах многокомпонентных смесей, аттестованных в установленном порядке. При этом, диапазон концентраций компонентов должен соответствовать диапазону, указанному в таблице А2.

**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 с обязательным приложением хроматограммы снятой на данной колонке. 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, рассчитывается по формуле

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

где N – эффективность колонки, тт/м;

$t_{y\partial}$ – время удерживания, с;

a – ширина пика на половине его высоты, с;

L – длина колонки, м

4.3 При наличии нормативной документации на методику измерений режимы работы хроматографа при поверке должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений методики. В соответствующем разделе протокола поверки хроматографа указываются данные о режимах работы, хроматографических колонках и контрольном образце.

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, методик измерений и т.д.) на проведение анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**(обязательное)****Операции, режимы работы и средства поверки хроматографа с масс-спектрометрическим детектором****1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ**

1.1 В данном приложении указаны операции, режимы работы и средства поверки хроматографа «Хроматэк-Кристалл 9000» с детектором МСД.

1.2 При поверке все подключения, задание режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф и руководством по эксплуатации на МСД.

1.3 При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице Б1.

Таблица Б1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта приложения Б	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	3.1	Да	Да	Да
Опробование – определение предела детектирования	3.2	Да	Да	Да ¹
Определение метрологических характеристик:	3.3			
– определение относительного СКО выходного сигнала	3.3.1	Да	Да	Да ¹
– определение изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы	3.3.2	Да	Да	Нет
¹ При отсутствии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ				

1.4. Допускается изменение приведенных в таблице Б1 последовательности операций поверки.

1.5 Требования к квалификации поверителей приведены в разделе 3, требования безопасности приведены в разделе 4, условия поверки и подготовка к ней приведены в разделе 5 настоящей методики. Отклонение температуры окружающей среды во время поверки МСД должно быть не более чем ± 1 °С.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 Средства поверки для хроматографа с масс-спектрометрическим детектором МСД приведены в таблице Б2.

Таблица Б2 – Средства поверки для хроматографа с МСД

Наименование	Техническая характеристика
Микрошприц SGE-Chromatec-02-10 мкл, ТУ 4321-011-12908609-08	Вместимость 10 мкл, значение относительного СКО случайной составляющей погрешности дозирования не более 1 %.
СО состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008	Массовая доля основного вещества не менее 98,0 % Концентрация от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ мг/см ³ Растворитель изооктан или гексан
Изооктан ос.ч. ТУ 6-09-921-76	Массовая доля основного вещества не менее 99,5 %
Колонка капиллярная ВР5MS или ВРХ5	Длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице Б3.

Таблица Б3 – Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование	Техническая характеристика
Барометр-анероид БАММ-1	Диапазон измерений от 80 до 106 кПа, ПГ $\pm 0,2$ кПа
Прибор комбинированный Testo-608-N1	Диапазон измерений: - относительной влажности воздуха от 15 до 85 %, ПГ ± 3 %; - температуры воздуха от 0 до 50 °С, ПГ $\pm 0,5$ °С
Бюретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 29251	Класс точности 2, вместимость 100 см ³
Весы неавтоматического действия ГОСТ OIML R 76-1-2011	Наибольший предел взвешивания 200 г Класс точности высокий (II).
Колбы мерные по ГОСТ 1770-74	Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100, 500, 1000 см ³
Пипетки по ГОСТ 29227-91	Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0 см ³

При наличии нормативной документации на МВИ технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МВИ. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках с учетом указаний, приведенных в соответствующих разделах настоящей методики

2.3 Допускается использовать другие средства поверки, вспомогательные материалы и оборудование, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей инструкции

3 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают следующее:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков формуляру;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость маркировки.

214.2.840.073-02Д

Хроматографы, не соответствующие вышеуказанным требованиям к дальнейшей поверке не допускают.

3.2 Опробование – определение предела детектирования (чувствительности) по гексахлорбензолу.

3.2.1 Для определения предела детектирования по гексахлорбензолу устанавливают значения параметров хроматографа и МСД, приведенные в таблице Б4.

Таблица Б4– Значения параметров

Наименование параметра	Значение параметра
Хроматограф	
Температура испарителя Температура термостата колонки в режиме программирования: – начальная температура – конечная температура – скорость нагрева Режим ввода пробы – при определении отношения сигнал / шум – при определении СКО Расход газа-носителя (гелия) через колонку	от 220 до 320 °С (40–90) °С – 1 мин (225–320) °С – 5 мин от 10 до 30 °С/мин «без деления потока» «с делением потока» от 1 до 1,5 см ³ /мин
МСД	
Режим ионизации Интервал сканирования – при определении отношения сигнал / шум – при определении СКО	электронная от 50 до 300 а.е.м. от 50 до 300 а.е.м, или 284 а.е.м, или 286 а.е.м
Время сканирования – при определении отношения сигнал / шум – при определении СКО	0,2 с не более 0,1 с на единичной массе
Температура переходной линии Температура ионного источника	от 200 до 320 °С от 200 до 320 °С
Примечания 1 Режимы работы, указанные в таблице, приведены для справок и могут быть изменены в процессе поверки. При этом оптимальные режимы работы фиксируются в хроматограммах первичной поверки, поставляемых с хроматографом. 2 При наличии нормативной документации на МВИ режимы работы хроматографа должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ. В хроматограммах поверки указываются данные о режимах работы, хроматографических колонках и контрольном образце.	

3.2.2 Вводят в испаритель хроматографа с помощью микрошприца $1,0 \cdot 10^{-3}$ см³ гексахлорбензола концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5}$ мг/см³ в изооктане не менее пяти раз. Допускается применять раствор гексахлорбензола с другой концентрацией, входящей в диапазон, указанный в таблице Б2.

3.2.3 С помощью программного обеспечения МСД определяют отношение сигнал/шум для гексахлорбензола по хроматограмме иона с M/Z 284 а.е.м. или 286 а.е.м.

3.2.4 Полученное значение отношения сигнал/шум должно быть не менее 1500:1.

3.2.5 Значение отношения сигнал/шум, измеренное при периодической поверке, может отличаться от значения, измеренного при первичной поверке, но не более чем в 5 раз.

3.3 Определение метрологических характеристик

3.3.1 Определение относительного СКО параметров выходного сигнала.

При поверке применяют контрольные образцы, приведенные в таблице Б2.

Устанавливают режимы работы хроматографа и МСД, приведенные в таблице Б4. При определении метрологических характеристик по гексахлорбензолу допускается применять режим ввода пробы «с делением потока».

В испаритель хроматографа с помощью микрошприца вводят $1,0 \cdot 10^{-3}$ см³ раствора гексахлорбензола в изооктане концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ мг/см³ не менее 5 раз. Допускается применять раствор гексахлорбензола с другой концентрацией, входящей в диапазон, указанный в таблице Б2.

С помощью программного обеспечения МСД для каждого ввода контрольной смеси определяют время удерживания и площадь пика X_i для гексахлорбензола на хроматограмме иона с M/Z 284 а.е.м. или 286 а.е.м.

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

Относительное СКО параметров выходного сигнала рассчитывают согласно п. 6.3.1 настоящей методики.

Полученное значение относительного СКО площади пика при ручном дозировании не должно превышать 5 %, а времени удерживания 2%.

Полученное значение относительного СКО площади пика при дозировании с помощью автоматического дозатора не должно превышать 4 %, а времени удерживания 0,4 %.

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

Проводят операции по п. 3.3.1 приложения Б.

Через 8 часов непрерывной работы повторяют операции по п. 3.3.1 приложения Б. Относительные изменения параметров выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы рассчитывают согласно п. 6.3.2. настоящей методики.

Полученные значения относительного изменения параметров выходного сигнала не должны превышать ± 5 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ В (рекомендуемое)

Инструкция по приготовлению контрольных растворов

Настоящая инструкция устанавливает методику приготовления контрольных растворов, предназначенных для контроля метрологических характеристик хроматографа.

Диапазон содержания массовой концентрации компонента в контрольном образце должен быть от $1 \cdot 10^{-6}$ до 10 мг/см^3 . 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 с массовой концентрацией в диапазоне от 1 до 10 мг/см^3 готовят объемно - весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_0) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{v} \quad (\text{B.1})$$

где m_i – масса контрольного компонента, мг;

v – объем приготовленного раствора, см^3 .

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 $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 см^3 . Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака в мг.

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

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

1.7 В колбу с контрольным компонентом вводят от 20 до 25 см^3 растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см^3 . Тщательно перемешивают раствор.

1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по формуле В.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного компонента от $1 \cdot 10^{-6} \text{ мг/см}^3$ до 1 мг/см^3 готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100} \quad (\text{B.3})$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100} \quad (\text{B.4})$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100} \quad (\text{B.5})$$

где n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией C_0 .
 V_1, V_2, V_n – аликвотная доля раствора с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} , соответственно, мг/см³.

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.

2 Хранение контрольных растворов

2.1 Контрольный раствор 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 (если иное не заявлено в паспорте на ГСО или в НД на методику измерения), смеси меньших концентраций хранению не подлежат (если иное не заявлено в НД на методику измерения).

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)
Форма протокола поверки хроматографа

Протокол № _____
поверки хроматографа «Хроматэк-Кристалл 9000», 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 уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

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

2 Определение предела детектирования

Детектор	Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

3 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение относительного СКО выходного сигнала														
							по ТУ			действительное											
	t_i	h_i	S_i	\bar{t}	\bar{h}	\bar{S}	σ_t	σ_h	σ_S	σ_t	σ_h	σ_S									

4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа (для МСД за 8 ч)

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по ТУ			Действительное значение												
	t_{i1}	h_{i1}	S_{i1}	\bar{t}_t	\bar{h}_t	\bar{S}_t	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$										

5 Определение показателей точности результатов измерений

Значение содержания (добавка) контрольного компонента, полученное при измерении выходного сигнала	Значение содержания контрольного компонента по паспорту (расчетное значение добавки)	Норматив контроля, установленный в НД на методику измерений

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

7 Приложение (хроматограммы, полученные при поверке)

Заключение по результатам поверки _____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ _____ от _____ 20 ____ г.

Поверку проводил _____

подпись

« ____ » _____ 20 ____ г.

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.

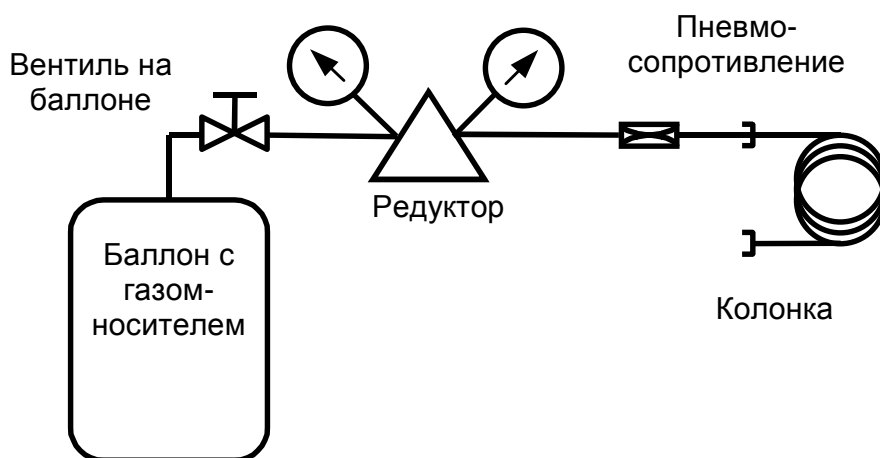
- Промыть колонку холодной водой.

- Промыть колонку дистиллированной водой.

- Продуть колонку от воды воздухом от компрессора.

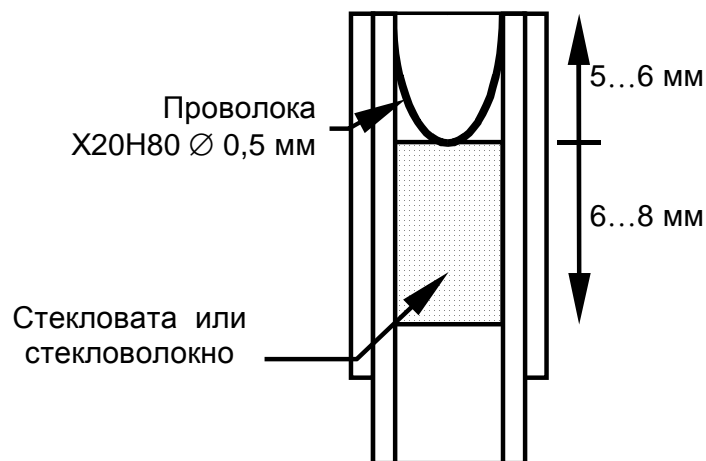
- Просушить колонку в сушильном шкафу при температуре 150 °С не менее 2 часов.

- Охладить колонку.



Перед заполнением колонки:

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



- Рассчитать количество сорбента, необходимое для заполнения колонки по формуле

$$V = (3,14 \cdot D_{\text{кол}}^2 \cdot L_{\text{кол}}) / 4,$$

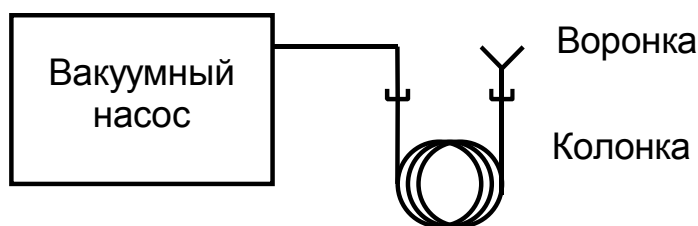
где V – объем сорбента (см^3),

$D_{\text{кол}}$ – внутренний диаметр колонки (см),

$L_{\text{кол}}$ – длина колонки (см).

Оптимальное отношение внутреннего диаметра колонки к диаметру частиц сорбента составляет 8–10 раз.

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) $\text{см}^3/\text{мин}$ в течение 8 ч при температурах, указанных в сопроводительной документации для соответствующих неподвижных фаз или адсорбентов.

При температуре кондиционирования свыше 250 °С колонки подключать с использованием графитового уплотнения.