

**УТВЕРЖДАЮ**

**Руководитель ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМС"**

**В.Н. Яншин**



10 ноября 2012 г.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

**Хроматографы газовые промышленные  
модели PGC 5000A/PGC 5007B**

**Методика поверки**

**Москва 2012 г.**

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые промышленные модели PGC 5000A/PGC 5007B фирмы "ABB Inc.", США (далее – хроматографы) и устанавливает методы и их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками– 1 год.

## 1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Опробование:		Да	Да	Да
- определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	6.2 6.2.1 – 6.2.2	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение предела детектирования	6.2.3	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
Определение метрологических характеристик:		Да	Да	Да
- определение относительного СКО выходного сигнала	6.3 6.3.1	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы <sup>2)</sup> хроматографа	6.3.2	Нет	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	6.3.3	Нет	Нет	Да <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563.

<sup>2)</sup> Время непрерывной работы допускается уменьшать при соответствующем обосновании.

<sup>3)</sup> При наличии НД на методику измерений.

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 2

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3	ГСО состава раствора метафос (паратрион-метил) + гексан	ГСО 7888-2001	Массовая концентрация метафоса $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см <sup>3</sup> . Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 10\%$

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3	ГСО состава газовой смеси сероводород + азот	ГСО 4281-88	Объемная доля сероводорода 0,05 %. Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,005$ %

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанное в таблице 3:

Таблица 3

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1	ТУ25-04-1618-72	Диапазон от 80 до 110 кПа
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ25.1607.054-85	-
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. высокий, предел взвешивания 200 г, цена деления 0,2 мг
Бюретка типа 1-2-100-0,2	ГОСТ 29252-91	Кл. точн. 2
Колбы мерные	ГОСТ 1770-74	Кл. точн. 2, номинальная вместимость 25; 50; 100; 500 мл
Пипетки	ГОСТ 29227-91	Кл. точн. 2, номинальная вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10 мл
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293-74	99,995 %
Водород технический	ГОСТ 3022-80	Марки А
Воздух класса загрязненности I	ГОСТ 17433-80	
Колонки газохроматографические* (стеклянные или металлические)		

\*) При наличии нормативной документации на МИ по ГОСТ 8.563-96 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МИ.

2.3 Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006-94; материалы и реактивы должны соответствовать требованиям, указанных 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 органа Государственной метрологической службы или юридического лица, аккредитованного на право поверки, непосредственно проводящий поверку и прошедший аттестацию в порядке, установленном ПР 50.2.012-94.

3.2 Поверитель должен пройти специальную подготовку по поверке и калибровке хроматографических приборов и иметь соответствующее свидетельство.

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

## 4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 Работы с хроматографом проводят в соответствии с требованиями эксплуатационной документации и следующих документов:

- ГОСТ Р 51330.16-99. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах;
- ПБ 09-540-2003. Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических и нефтехимических производств;
- ОНТП 51-1-85. Магистральные трубопроводы.

4.2 При поверке хроматографа соблюдают действующие "Правила устройства электроустановок" (ПУЭ), "Правила эксплуатации электроустановок потребителей" (ПЭЭП), "Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок" (ПОТ РМ-016-2001), "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением".

4.3 Источником опасности хроматографа являются:

- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистральные высокого давления (0,4 МПа);
- внутренние поверхности термостата хроматографа, имеющие высокую температуру;
- газообразный водород.

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

4.5 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.

## 5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

5.1 При проведении первичной поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С 20 ± 5
- относительная влажность, % от 30 до 80
- атмосферное давление, изменяющееся в процессе поверки не более, чем на ± 5 кПа, кПа от 84 до 106
- напряжение переменного тока, В 220 ± 5
- частота переменного тока, Гц 50 ± 1
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

5.2 При проведении периодической поверки соблюдают условия:

- температура окружающей среды в месте установки хроматографа при относительной влажности до 95 % без конденсации влаги (группа В4 по ГОСТ 12997), °С от 5 до 50
- температура окружающей среды в месте установки персонального компьютера при относительной влажности до 75 % без конденсации влаги (группа В1 по ГОСТ 12997), °С от 10 до 35
- атмосферное давление, изменяющееся в процессе поверки не более, чем на ± 5 кПа, кПа от 84 до 106

5.3 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

- подготавливают контрольные растворы (инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении А);
- проводят проверку герметичности газовых линий в соответствии с эксплуатационной документацией (НД на МИ).

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 подготовительные работы проводят 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 и номеров блоков формуляру;
- исправность механизмов и крепежных соединений;
- четкость маркировки.

### 6.2 Опробование

6.2.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детектора проводится следующим образом.

Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

Режим работы задают согласно таблице 4. При проверке уровня шумов допускается задавать фильтрацию – 1 Гц.

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

Таблица 4

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ПФД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	112 ± 5
	- детектора	112 ± 5
	- испарителя	180 ± 5
	Расход газа-носителя, мл/мин	30 ± 5

\*)Примечание – расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа.

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

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с.

Значения уровня флуктуационных шумов  $\Delta'_x$  нулевого сигнала детектора ПФД (в амперах) определяют по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}$$

где  $\Delta_x$  - максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала в вольтах с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора. Коле-

бания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитывают;

$K_{np}$  - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с НД на хроматограф, В/А.

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

Дрейф нулевого сигнала определяют следующим образом.

Записывают хроматограмму в течение не менее 1 ч без ввода пробы.

Дрейф нулевого сигнала за 1 ч определяется по формуле

$$\delta_{\text{ч}} = \frac{|x_0 - x_t|}{K_{np}} \cdot \frac{60}{t}$$

где  $x_0, x_t$  - значение уровня нулевого сигнала в начале и конце времени измерения соответственно, В;

$t$  - время измерения, мин.

Примечание. Проверку дрейфа нулевого сигнала допускается совмещать с проверкой уровня флуктуационных шумов.

6.2.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольную смесь (таблица 5). Объем вводимого раствора (0,1 – 5) см<sup>3</sup>, объем газовой смеси – (0,125 – 2,0) см<sup>3</sup>.

Режимы поверки – в соответствии с таблицей 4.

Определение предела детектирования допускается совмещать с определением СКО.

Таблица 5

Детектор	Контрольная смесь
ПФД	Метафос в гептане, массовая концентрация метафоса $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см <sup>3</sup> .
	Сероводород в азоте, об. доля сероводорода (0,002 – 0,005) %.

Предел детектирования детектора  $C_{\min}$ , г/с, рассчитывают по формуле

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

где  $G$  – масса контрольного компонента, г;

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

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

$$G_{\text{жс}} = V_{\text{жс}} \cdot C_n \cdot K$$

где  $V_{\text{жс}}$  – объем контрольной смеси, см<sup>3</sup>;

$C_n$  – массовая концентрация контрольного компонента, г/см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент, учитывающий содержание серы в паратион-метиле (метафосе), равный 0,12.

При использовании газовой пробы масса контрольного компонента ( $G_2$ ) определяется по формуле

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

где  $V_2$  – объем газовой пробы, мл;

$P$  – атмосферное давление, Па;

$M$  – молекулярная масса (для сероводорода  $M = 34$  г/моль);

$C_2$  – объемная доля контрольного компонента в газовой смеси, %;

$R$  – газовая постоянная,  $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{град}K}$ ;

$t$  – температура окружающей среды, °С.

Предел детектирования детектора ПФД должен быть не более  $2 \cdot 10^{-12}$  гС/с.

### 6.3 Определение метрологических характеристик.

6.3.1 Значение СКО выходного сигнала (содержания компонента,  $C$ ) определяют при условиях, указанных в таблице 5. Проверку допускается совмещать с определением предела детектирования.

Значение СКО выходного сигнала определяют с применением контрольных смесей по таблице 5.

В хроматограф вводят пробу 5 – 10 раз. Определяют значения выходного сигнала ( $C_i$ ) и их среднее арифметическое значение ( $C$ ).

Значение СКО выходного сигнала в % определяют по формуле

$$\delta_c = \frac{100}{C} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C)^2}{n - 1}}$$

где  $n$  – число наблюдений, полученное после исключения аномальных результатов наблюдений.

Значение СКО должно быть не более 1 %.

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

Проводят операции по п.6.3.1 и определяют среднее арифметическое значение содержания компонента ( $C$ ). Контрольную смесь вводят не менее пяти раз.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п. 6.1.3 и определяют среднее арифметическое значение содержания компонента ( $C_t$ ).

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

$$\delta_t = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100.$$

Изменение выходного сигнала  $\delta$ , за 48 ч непрерывной работы хроматографа должно быть не более 4 %.

## **7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ**

7.1 По результатам поверки оформляется протокол по форме, приведенной в приложении Б.

7.2 Хроматографы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными к применению.

7.3 Положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке установленной формы по ПР 50.2.006-94.

7.4 Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики. К дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности по ПР 50.2.006-94.

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



Ш.Р. Фаткудинова



### Инструкция по приготовлению контрольных смесей (растворов)

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

Диапазон содержания контрольного вещества – от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $10 \text{ мг/см}^3$ . Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 2 настоящей методики.

А.1.1 Растворы в диапазоне от 1 до  $10 \text{ мг/см}^3$  готовят объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества ( $C_0$ ) определяют по формуле

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

где  $m_t$  – масса контрольного вещества, мг;

$V$  – объем приготовленного раствора,  $\text{см}^3$ .

А.1.2 Исходные вещества, используемые для приготовления раствора, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

А.1.3 Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более, чем на  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

А.1.4 Определяют массу ( $m_1$ ) мерной колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

А.1.5 В мерную колбу вносят от 100 до 1000 мг контрольного вещества и вновь взвешивают колбу ( $m_2$ ).

А.1.6 Вычисляют массу контрольного вещества ( $m$ ) в мг

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

А.1.7 В колбу с контрольным веществом вводят от 20 до  $25 \text{ см}^3$  растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до  $100 \text{ см}^3$ . Тщательно перемешивают раствор.

А.1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по п. 1.1.

А.1.9 Растворы с содержанием контрольного вещества от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \text{ мг/см}^3$  готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формулам

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

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_2}{100} \quad (\text{A.4})$$

$$C_1 = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100} \quad (\text{A.5})$$

где  $n$  – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора концентрацией  $C_0$ ;

$V_1, V_2, V_n$  – аликвотная доля раствора массовой концентрацией  $C_0, C_1, C_{n-1}$  соответственно,  $\text{мг/см}^3$ ;

А.1.10 перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора  $V_1, V_2, V_n$  исходя из заданного значения концентрации контрольного вещества  $C_0, C_1, C_{n-1}$ , и концентрации разбавляемого раствора.

А.1.11 В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до  $100 \text{ см}^3$  и тщательно перемешивают.



## 4. Определение выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по НД			Действительное значение		
	$t_{ii}$	$h_{ii}$	$S_{ii}$	$\bar{t}_{ii}$	$\bar{h}_t$	$\bar{S}_t$	$\sigma_{t,t}$	$\sigma_{t,h}$	$\sigma_{t,S}$	$\sigma_{t,t}$	$\sigma_{t,h}$	$\sigma_{t,S}$

## 5. Определение показателя точности результатов измерений

Показатель точности	Результат контрольной процедуры	Норматив контроля по НД на МИ

6. Особые отметки (контрольные образцы, 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.