

КОНТРОЛЬНЫЙ

Лист № 1

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

✓ **Хроматографы газовые аналитические
серии "Цвет-500М"**

I.550.150 МУ

Методика поверки

г.р. 9821-85



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Хроматографы газовые аналитические
серии "Цет-500М"

1.550.100 МЭ

Методы по серии

Настоящие методические указания распространяются на хроматографы газовые аналитические серии "Цвет-500М" и устанавливают методы и средства их первичной и периодической поверок.

Межповерочный интервал - один год.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта поверки	Обязательность проведения операции при:		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	эксплуатации и хранении
Внешний осмотр	1.1	да	да	да
Опробование	3.2	да	да	да
Определение метрологических характеристик:				
определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	3.4.1-3.4.7	да	да	да ²
Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа	3.4.8	да	да	да ²
Определение стабильности градуировочной характеристики	3.4.9	нет	нет	да ³

Примечания:

- 1) Для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям.
- 2) При отсутствии нормативно-технической документации на методику выполнения измерений хроматографом.
- 3) При наличии НТД на методику выполнения измерений хроматографом.

1.2. Допускается проводить периодическую поверку хроматографа только с теми детекторами, с которыми эксплуатируется хроматограф на данном предприятии в течение межповерочного интервала.

1.3. При проведении поверки должны быть применены следующие средства поверки и материалы:

- потенциометр типа КСП4 класса 0,5, диапазон измерений - 0,1-0,9 мВ по ГОСТ 7164-76;
- микрошприц типа МШ-10М по ТУ 5E2.833.106, объем доз 9,5-10,5 мкл, погрешность 1 %;
- микрошприц типа МШ-1М по ТУ 5E2.833.105, объем доз 0,9-1,1 мкл, погрешность 5 %;
- гексан ХЧ ТУ6-09-4521-77 (99 %);
- нонан ГСО 2585-88 (99,90 %);
- ундекан ХЧ ТУ6-09-662-76;
- линдан ГСО 1855-80 (99,8 %);
- метафос ГСО 1834-80 (98,5);
- азобензол ГСО 1949-80;
- додекан ХЧ по ТУ6-09-4518-77 (99 %);
- ацетон ОСЧ ТУ6-09-3513-82 (99,8 %);
- вода дистиллированная ГОСТ 67-0972.

Указанные средства поверки должны быть поверены или аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.002-71 и 8.326-78.

1.4. При проведении поверки применяют следующие вспомогательные средства поверки и материалы:

- биретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 20292-74;
- газохроматографическая колонка;
- газообразный гелий (99-99,5 %);
- азот особой чистоты по ГОСТ 9293-74;
- технический азот по ГОСТ 9293-74;
- технический водород марки А по ТУ 3022-80;

технический воздух по ГОСТу 1733-80;

Хроматон N =AW HMD^S или N =AW DMCS^S, фракция 0,25-0,3 мм;
жидкая фаза SE-30;

Силохром С-80 по ТУ6-09-17-42-82 ;

цеолит СаА-5 по ТУ38-10281-88.

*

Допускается замена на силохром СХ-38 ТУ38-101.832-80.

Изм.	Лист	№ докум	Подп	Дата

5E1.550.150 МУ

Копировал

Лист

6

Формат

2. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

2.1. При проведении поверки должны быть соблюдены нормальные условия по ГОСТ 26703-87:

- 1) температура окружающего воздуха - (20 ± 5) К (20 ± 5) С;
- 2) относительная влажность окружающего воздуха от 30 до 80%;
- 3) атмосферное давление от 96 до 106,7 кПа (от 720 до 800 мм рт.ст.);
- 4) напряжение переменного тока, питающего хроматограф - (220 ± 5) В;
- 5) частота переменного тока, питающего хроматограф - (50 ± 1) Гц.

Необходимые значения давления на входе в хроматограф:
газа-носителя от 0,36 до 44 МПа (от 3,6 до 4,4 кгс/см²);
водорода от 0,126 до 0,154 МПа (от 1,26 до 1,54 кгс/см²);
воздуха от 0,126 до 0,154 МПа (от 1,26 до 1,54 кгс/см²).

2.2. Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

приготовление контрольных смесей в соответствии с приложением 1;

подготовка колонок;

проверка герметичности газовых линий хроматографа.

Подготовку хроматографа к работе в различных режимах, установку колонок, проверку герметичности, включение хроматографа и работу с ним проводить в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации 1.550.168 Т0 или 1.550.168-01 Т0 в зависимости от модели.

Включение системы автоматизации анализа САА-06-03 и работу с ней проводить в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации 3.045.006Т0 и 3.045.006ИЗ.

БЕ1.550.150 МУ

Лист

7

Изм. Лист, № докум. Подп. Дата

Копировал

Формат

3. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;

четкость маркировки блоков, органов управления и разъёмных соединений;

исправность механизмов и крепежных деталей.

3.2. Опробование

3.2.1. Операция опробования включает определение уровня флукуационных шумов нулевого сигнала и значения предела детектирования.

Хроматограф включают и выводят на режим в соответствии с указаниями инструкции по эксплуатации.

3.2.2. Определение уровня флукуационных шумов нулевого сигнала проводят с каждым из детекторов, входящих в комплект хроматографа, на их рабочих шкалах, приведенных в табл. 2.

Уровень флукуационных шумов принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с

3.2.3. Определение уровня флукуационных шумов нулевого сигнала с ПИД

Условия определения:

колонки стальные длиной 1 м, заполненные силоромом С-80, зернением 0,2-0,25 мм.

Расходы газов: водорода (30 ± 1) см³/мин,

азота (30 ± 1) см³/мин,

воздуха (300 ± 10) см³/мин.

Измерения проводят через два часа после включения хроматографа при температурах:

колонки - 398 К (125 °С),

переходной камеры - 503 К (230 °С),

испарителя - 493 К (220 °С).

Переключатель входного делителя на блоке ионизационного детектирования БИД-36 установить в положение "10¹⁰", а переключатель делителя выходного сигнала в положение "4".

Уровень флукуационных шумов нулевого сигнала должен быть не более 0,5 % рабочей шкалы детектора, что составляет 2×10^{-14} А

Таблица 2

Детектор	Рабочая шкала	Уровень шумов нулевого сигнала (0,5 % рабочей шкалы детектора)	Предел детектирования (г/см ³)	Контрольное вещество и его концентрация на входе в хроматограф, мг/см ³
ТМД	4x10 ⁻¹² А	2x10 ⁻¹⁴ А	1x10 ⁻¹¹	нонан, 2,8
ДГР	4x10 ⁻¹² А	2x10 ⁻¹⁴ А	4x10 ⁻¹⁴	линдан, 2x10 ⁻³
ПФД сера	6,4x10 ⁻¹⁰ А	3,2x10 ⁻¹² А	2,6x10 ⁻¹²	метафос, 1x10 ⁻²
Фосфор	----- И -----	----- И -----	1,3x10 ⁻¹²	----- И -----
ТМД фосфор	3,2x10 ⁻¹¹ А	1,6x10 ⁻¹³ А	1x10 ⁻¹³	метафос, 1x10 ⁻³
ААСТ	----- И -----	----- И -----	1,5x10 ⁻¹²	азобензол, 2x10 ⁻²
АТП	200 мкВ	1x10 ⁻⁶ В	2x10 ⁻⁹	нонан, 2,8

3.2.4. Определение уровня флуктуационных шумов с ДТД

Условия определения:

колонки - по п. 3.2.3;

расход гелия - (30 ± 1) см³/мин через каждую колонку;

ток моста - 220 мА.

Измерения проводят через два часа после включения хроматографа при температурах:

колонки - 398 К (125 °С),

испарителя - 493 К (220 °С),

детектора - 503 К (230 °С).

Множитель шкалы БПД-56 - "2" (200 мкВ).

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора должен быть не более 0,5 % его рабочей шкалы, что составляет 1 мкВ.

Примечание. Перед определением необходимо предварительно продуть линии газа-носителя гелием (расход 10-15 см³/мин) в течение 8 часов.

3.2.5. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала с ПИД и капиллярной колонкой

Условия определения:

колонка стеклянная капиллярная незаполненная, длиной 25-30 м и внутренним диаметром (0,2-0,25) мм.

Расходы газов: водорода - (30 ± 1) см³/мин,

воздуха - (300 ± 10) см³/мин,

газа-носителя (аргон):

общий расход газа (измерить на входе в испаритель) - 250 см³/мин;

коэффициент деления (отношение расходов газа через колонку и штуцер дросселя - (1:100 ÷ 1:300).

Вспомогательный газ (газ-носитель, подающийся на тройник через испаритель 2) - (35-45) см³/мин.

Для измерения расхода газа-носителя через капиллярную колонку в термостате колонок к штуцеру ПИД (для набивной колонки) подсоединить кронштейн с пилеткой из комплекта

согласно п. 4.3.5 технического описания 1.550.168-01Т0.

Определение уровня флуктуационных шумов проводят через два часа после включения хроматографа при температурах:

колонки - 373 К (100 °С);

испарителя - 423 К (150 °С);

5E1.550.150 IV

Изм. № докум. Подп. Дата

Изм

10

переходной камеры - 423 К (150 °С).

Переключатель входного делителя на БИД-36 поставить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "4".

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора должен быть не более 0,5 % его рабочей шкалы, что составляет 2×10^{-14} А.

3.2.6. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала с ДПР

Условия определения:

колонка стеклянная, длиной 1 м с хроматоном *N-AW-HMDS*, пропитанным 3-5 % силиконом SE-30.

Свеженаполненную колонку продуть чистым газом-носителем при температуре 473 К (200 °С) в течение 8 часов.

Расход газа-носителя (азота особой чистоты) - (30 ± 1) см³/мин.

Измерение проводят через два часа после включения хроматографа при температурах:

колонок 473 К (200 °С) (задается ступенчато, первоначально 100 °С, а через 0,5 часа - 200 °С),

испарителя - 523 К (250 °С),

детектора - 573 К (300 °С).

Переключатель входного делителя на БИД-36 установить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала в положение "4". Соединительный кабель (ВВ-ВК) на выносном блоке ВВ подсоединить к разъему 1.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора должен быть не более 0,5 % его рабочей шкалы, что составляет 2×10^{-14} А.

3.2.7. Определение уровня флуктуационных шумов с ПОД

Условия определения:

колонка - по п. 3.2.6.

Расходы газов:

азота - (45 ± 2) см³/мин,

водорода - (65 ± 2) см³/мин,

воздуха - (110 ± 5) см³/мин.

Измерения проводят с интерференционным фильтром на серу через два часа после включения хроматографа при температурах:

- колонок - 463 К (190 °С),
- испарителя - 513 К (240 °С),
- переходной камеры - 473 К (200 °С).

Переключатель входного делителя на БИД-36 установить в положение "10⁹", а переключатель делителя выходного сигнала в положение "64".

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора должен быть не более 0,5 % его рабочей шкалы, что составляет $3,2 \times 10^{-12}$ А.

3.2.8. Определение уровня флуктуационных шумов с ТИД

Условия определения:

колонок - по п. 3.2.6.

Расходы газов:

- азота - (30±1) см³/мин,
- водорода - (15-16) см³/мин,
- воздуха - (160-180) см³/мин

для фосфорсодержащих соединений;

- азота - (33-35) см³/мин,
- водорода - (14-15) см³/мин,
- воздуха - (160-180) см³/мин

для азотсодержащих соединений.

Измерения проводят через два часа после включения хроматографа при температурах:

- колонок - 463 К (190 °С),
- испарителя - 503 К (230 °С),
- переходной камеры - 593 К (320 °С).

Переключатель входного делителя на БИД-36 установить в положение "10¹⁰", а переключатель делителя выходного сигнала в положение "32".

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора должен быть не более 0,5 % его рабочей шкалы, что составляет $1,6 \times 10^{-13}$ А.

ЗЕ1.550.150 МУ

Изд. № докум. Подп. Дата

Изм.

12

3.3. Определение предела детектирования проводят для всех детекторов, входящих в комплект хроматографа.

Для определения на вход хроматографа десять раз подают контрольную смесь; регистрируют на печатающем устройстве САА-06-03, работающем в режиме интегрирования, площадь пиков и определяют ее среднее арифметическое значение.

Предел детектирования рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta X \cdot G}{S \cdot Z \cdot Q}, \quad \text{г/см}^3 \quad (1)$$

где $\Delta X = 2 \cdot 10^{-14}$ А для ПИД и ДПР — величина уровня флуктуационного шума, А (мкВ);

G — количество введенного вещества, г;

S — площадь пика, ед.сч.;

Z — цена единицы счета площади

$(1 \times 10^{-15} \text{ А.с} - \text{ для ионизационных детекторов и } 0,1 \text{ мкВ.с} - \text{ для ДПД} - \text{ с САА-06-03;}$

Q — скорость газа-носителя, см³/с.

Количество введенного жидкого контрольного вещества рассчитывают по формулам:

$$G = C_0 \cdot V_d \quad (2) - \text{ для ПИД и ДПД,}$$

$$G = 0,118 \cdot C_0 \cdot V_d \quad (2a) - \text{ для ПИД и ТИД (по фосфору),}$$

$$G = 0,122 \cdot C_0 \cdot V_d \quad (2б) - \text{ для ПИД (по сере),}$$

$$G = 0,154 \cdot C_0 \cdot V_d \quad (2в) - \text{ для ТИД (по азоту)}$$

где C_0 — массовая концентрация контрольного вещества в растворе, мг/см³;

V_d — объем введенной пробы, см³, с учетом количества испарившегося из иглы микрошприца.

При измерениях рекомендуется параллельно производить запись аналогового сигнала на ленте КСП4, используя соответствующий множитель шкалы, с целью контроля качества разделения компонентов анализируемых смесей и упрощения ориентации в записи сигналов на ленте печатающего устройства.

5E1.550.150 МУ

Лист

13

Изм. Лист № докум Подп Дата

Копировал

Формат

допускается подбор температур колонок и испарителя в пределах ± 20 К (± 20 °С) от указанных значений с целью достижения наиболее полного разделения контрольных веществ.

При работе с ионизационными детекторами регистрируемые сигналы I и S , следует увеличить в десять раз при входном ионизационном сопротивлении 10^9 Ом, в сто раз при сопротивлении 10^8 Ом и в 1000 раз при сопротивлении 10^7 Ом (для САА-06).

3.3.1. Определение предела детектирования с ПИД и ДТД проводят при дозировании микрошприцем контрольной смеси - нонана в количестве с массовой концентрацией нонана 2,8 мг/см³.

Условия определения - по пп. 3.2.3 и 3.2.4.

Рекомендуемое положение переключателя входного делителя ИД-36 - " 10^8 " или " 10^9 " Ом.

3.3.2. Определение предела детектирования с ДПР проводят при дозировании смеси лндана в гексане с массовой концентрацией лндана 2×10^{-5} мг/см³.

Условия определения по п. 3.2.6.

Рекомендуемое положение переключателя входного делителя ИД-36 - 10^{10} . Объем пробы 3-5 мкл.

Ввод пробы следует выполнять, придерживаясь единой инструкционной методики, то есть одним микрошприцем с сохранением объема пробы, темпа ввода, времени нахождения иглы в испарителе и др.

3.3.3. Определение предела детектирования с ПОД проводятся при дозировании смеси метанола в ацетоне с массовой концентрацией метанола 0,01 мг/см³.

Условия определения по п. 3.2.7.

Методика дозирования по п. 3.3.2.

Рекомендуемое положение переключателя входного делителя ИД-36 - " 10^7 ".

3.3.4. Определение предела детектирования с ТИД проводят при дозировании смеси метанола в ацетоне с массовой концентрацией метанола 0,001 мг/см³ - для фосфорсодержащих соединений и смеси бензола в бензоле с массовой концентрацией азобензола

0,02 мг/см³ - для азотсодержащих соединений (дозируется 1 мкл смеси азобензола в бензоле микрошприцем МШ-1).

Условия определения - по п. 3.2.8.

Методика дозирования - по п. 3.3.2.

Рекоменуемое положение переключателя входного делителя БИД-36 - "10⁸".

3.4. Определение метрологических характеристик

Определение значений относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов (СКО) проводят в следующих режимах работы хроматографа:

- 1) при дозировании жидкости микрошприцем с детекторами ПИД и ДТД в изотермическом режиме;
- 2) при дозировании жидкости микрошприцем в изотермическом режиме с детекторами ТИД, ПОД, ДПР;
- 3) при дозировании жидкости микрошприцем с детектором ПИД и капиллярной колонкой;
- 4) при введении проб с обогатительным устройством УО-29 и устройством равновесного пара УРП-82.

СКО определяется для площади пиков и времени удерживания контрольных веществ.

Выходные сигналы регистрируются печатающим устройством систем автоматизации в режиме интегрирования.

Определение СКО времени удерживания проводится только при работе с ПИД при дозировании микрошприцем.

Для определения СКО выходных сигналов хроматограф выводится на заданный режим и на вход его 10 или более раз подает контрольную смесь, регистрируют соответствующие значения выходных сигналов и находят их средние арифметические значения.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходных сигналов (δ_x) определяют по формуле

$$\delta_x = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - x_i)^2}{n-1}} \quad \% \quad (3)$$

где x_i - выходной сигнал в i -ом измерении;

\bar{x} - среднее арифметическое значение выходного сигнала.

Общие указания по условиям проверки изложены в п. 3.3.

При определении значений СКО выходных сигналов допускается исключить из результатов испытаний аномальные результаты наблюдений. Оценку аномальных результатов наблюдений следует проводить по СТ СЭВ 547-77.

3.4.1. Для определения значений СКО площадей пиков при дозировании микрокристаллом в изотермическом режиме с ПИД и ДТП используют результаты, полученные по п. 3.3.1. Измеренные значения СКО площадей не должны превышать 2 %, а времена удерживания - 1 %.

3.4.2. Для определения СКО выходного сигнала с ДПР используют результаты, полученные по п. 3.3.2.

Измеренное значение СКО площадей пиков контрольного вещества не должно превышать 4 %.

3.4.3. Для определения значений СКО выходного сигнала с ТИД используют результаты, полученные по п. 3.3.4.

Измеренное значение СКО площадей пиков контрольного вещества не должно превышать 4 %.

3.4.4. Для определения значений СКО выходного сигнала с ПФД используют результаты, полученные по п. 3.3.3 с интерференционными фильтрами на серу и фосфор.

Измеренные значения СКО площадей пиков контрольного вещества не должны превышать 5 %.

3.4.5. Определение значений СКО выходного сигнала с ПИД и капиллярной колонкой проводят при условиях п. 3.2.5. Дозируется додекан, объем пробы 1 мкл.

Измеренное значение СКО площадей пиков контрольного вещества не должно превышать 2 %.

3.4.6. Определение СКО выходного сигнала с использованием устройства для отбора равновесного пара проводят с ПИД при дозировании равновесной паровой фазы над раствором ацетона в воде с объемной долей 1×10^{-2} %.

Подсоединение, подготовку к работе и работу с УРП проводят согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации на устройство для отбора равновесного пара, УРП 2.840.082 ТО.

Условия определения СКУ:

колонка металлическая длиной 1 м, заполненная силохромом С-80 (0,25-0,5 мм);

температура колонки 398 К (125 С);

температура испарителя 403 К (130 С);

температура переходной камеры 373 К (100 С);

температура блока отбора 343 К (70 С);

расходы газов: водорода (30±1) см³/мин,

газа-носителя (30±1) см³/мин,

воздуха (300 ± 1) см³/мин.

Расчет СКУ проводят по площадям пиков.

Измеренное значение СКУ не должно превышать 2 %.

3.4.7. Определение среднего квадратического отклонения площадей пиков с использованием устройства обогажительного УО-89 проводят с пламенно-ионизационным детектором.

Обогажительное устройство подсоединяется к хроматографу согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации на устройство обогажительное УО-89 2.840.089 ТО.

Условия определения:

колонка аналитическая, стальная, длиной 1 м, заполненная силохромом С-80 (фракция 0,25-0,5 мм), прокаленным при температуре 393 К (120 С) в течение двух часов.

Температура колонок - 393 К (120 С),

переходной камеры - 423 К (150 С).

Газ-носитель - азот, расход 30 см³/мин.

Колонка обогажительная объемом 0,8 см³, заполненная молекулярными ситами СаА или NaX (фракция 0,2-0,5 мм), прокаленными при температуре 673 К (400 С) в течение четырех часов.

Температура десорбции - 503 К (230 С).

В качестве контрольного вещества используется пропан в азоте с объемной долей пропана 0,001 %. Объем смеси ~ 200 см³.

К штуцеру ГАЗ-НОСИТЕЛЬ на задней панели обогажительного устройства подсоединить азот с БП--2 хроматографа. К штуцеру АНАЛИЗИРУЕМЫЙ ГАЗ, ВХОД подсоединить через редуктор баллон с контрольной смесью пропана в азоте. Объемная доля пропана в азоте 0,001 %.

К штуцером крана-дозатора через переходную трубку и тройник с дозатором подсоединить обогатительную колонку. Тройник с дозатором присоединить на вход анализируемого газа в обогатительную колонку.

К штуцеру АНАЛИЗИРУЕМЫЙ ГАЗ, ВХОД подсоединить бюретку для измерения расхода газа. Кран-дозатор установить в положение ОТБОР ПРОБЫ и с помощью дросселя установить расход анализируемого газа в пределах от 10 до 30 см³/мин.

Провести анализ пропана с предварительным обогащением следующим образом. Установить кран-дозатор в среднее положение. Снять электроду для обогатительной колонки и опустить ее для охлаждения в сосуд с водой на 1 мин. Сменить сосуд с водой на сосуд с водой комнатной температуры. Перевести кран-дозатор в положение ОТБОР ПРОБЫ и пропустить через обогатительную колонку 200 см³ смеси пропана в азоте с объемной долей пропана в азоте 0,001 %. Объем смеси зависит от расхода анализируемого газа и времени пропускания его через обогатительную колонку. Поэтому необходимо следить за постоянством расхода анализируемого газа. Время пропускания анализируемого газа через обогатительную колонку должно быть одинаковым во всех анализах и контролироваться с помощью секундомера.

Установить кран-дозатор в среднее, нейтральное положение, снять сосуд с водой, поместить обогатительную колонку в электроду, переключить кран в положение ПРОДУВКА и одновременно включить запись диаграммной ленты. Переключить кран в среднее положение. Снять электроду с обогатительной колонки и поместить колонку для охлаждения в сосуд с водой на 1 мин. Провести десять последовательных анализов пропана с обогащением. Определить среднее значение площади пика пропана S и вычислить СКО. Полученное значение СКО площади пиков контрольного вещества не должно превышать 10 %.

3.4.8. Определение изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа проводят с каждым детектором:

- с ПИД и ДТН по п. 3.4.1 в изотермическом режиме по нонану;
- с ПОД по п. 3.4.4;
- с ТИД по п. 3.4.3;
- с ДПР по п. 3.4.2.

Контрольную смесь для определения с детекторами ДПР, ТИД и ПОД в количестве 50 мл хранить в герметично закрытой посуде в холодильнике. При дозировании использовать "свежие" порции смеси.

Стр.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

Определяют средние арифметические значения площадей пиков и времен удерживания контрольного вещества.

После выхода хроматографа на режим проводят десять последовательных измерений выходного сигнала и находят их средние значения (\bar{X}_0).

Через 48 часов непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по пп. 3.4.1, 3.4.2-3.4.4 и определяют средние арифметические значения выходных сигналов (\bar{X}_t).

Изменение выходного сигнала ($\delta\epsilon$) хроматографа за цикл измерений 48 часов определяют по формуле

$$\delta\epsilon = \frac{\bar{X}_0 - \bar{X}_t}{\bar{X}_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Изменения выходных сигналов при работе с ГИД и ДТП не должны превышать $\pm 4\%$; с ТИД, ПОД, ДПР - $\pm 10\%$.

3.4.9. Определение стабильности градуировочной характеристики

На вход хроматографа десять раз подают градуировочную смесь, указанную в НТД на методику выполнения измерений с концентрацией C анализируемого компонента, соответствующей начальному значению диапазона измерений и вычисляют значение выходного сигнала X . Значения концентрации компонентов в градуировочной смеси должны соответствовать значениям, указанным в НТД на методику выполнения измерений. Погрешность измерений концентрации в смеси должна также соответствовать требованиям НТД.

Вычисляют среднее арифметическое значение \bar{X} и значение относительного изменения выходного сигнала A по формуле

$$A = \left| \frac{\bar{X} - X_{гр}}{X_{гр}} \right| \quad (5)$$

где $X_{гр}$ - значение выходного сигнала, соответствующее по градуировочной характеристике концентрации C анализируемого компонента.

Значение A не должно превышать более чем в 1,4 раза погрешность градуировки, установленную НТД. Если значение A превышает указанное, то проводят проверку хроматографа по пп. 3.4.1-3.4.4.

Примечание. Если в НТД на методику выполнения измерений не
оформлена номинальная статическая характеристика
преобразования, то определяют относительное среднее
квадратическое отклонение выходного сигнала, подавая на вход
роматографа аттестованную смесь. Концентрация компонентов в
смеси должна соответствовать указанной в НТД.

№ докум	№ докум	№ докум	№ докум

521.550.150 МУ

1/20

20

4. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

4.1. Результаты поверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения 2, отдельно для каждого детектора.

4.2. Положительные результаты государственной первичной поверки оформляют записью в паспорте, удостоверенной подписью поверителя, и опломбируют крепежные винты на корпусах блоков прибора.

4.3. Положительные результаты ведомственной периодической поверки оформляют записью в паспорте в порядке, установленном ведомственной метрологической службой.

4.4. Положительные результаты государственной периодической поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы и вновь опломбируют крепежные винты на корпусах блоков хроматографа.

4.5. Положительные результаты ведомственной периодической поверки оформляют в порядке, установленном ведомственной метрологической службой.

4.6. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящего стандарта, к выпуску в обращение и применению не допускают и на них выдают извещение с указанием причин непригодности.

ПРОТОКОЛ

поверки хроматографа, принадлежащего
Дзержинскому АО "ЦВЕТ"

Тип хроматографа - Цвет-500М, модель

Детектор

Изготовитель - Дзержинское ОКБА, год изготовления 19 г.

Порядковый номер

Наименование и номера блоков:

Блок аналитический БА-75 (БА-107)

Блок управления БУ-125

Блок ионизационного детектирования БИД-36

Блок питания детекторов БПД-36

Блок подготовки газов БПГ-2

Система автоматизации анализа САА-06-03

Устройство обогатительное УО-87*

Устройство равновесного пара УРП-82*

Блок дозирования газов БДГ-113*

Условия поверки:

Температура окружающего воздуха

К (°С);

Атмосферное давление

кПа;

Относительная влажность

%;

Напряжение питания

В.

* Заполняется при наличии означенных устройств.

				5E1.550.150 МУ	Лист
Лист	№ докум	Подп	Дата		22

1. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Наименование параметров	Значение параметра	
	по паспорту	действительное
Уровень флуктуаций нулевого сигнала		

2. Определение предела детектирования

Значения выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Значение предела детектирования, полученное при измерениях

3. Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Значение выходного сигнала		Среднее арифметическое значение выходного сигнала		Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала	
t_i	S_i	\bar{t}	\bar{S}	σ_t	σ_s

5E1.550.150 МУ

Лист № докум. Подп. Дата

Лист
23

4. Определение изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы

начение выходного сигнала		Среднее арифметическое значение выходного сигнала		Значение по паспорту		Действительное значение	
t_{ti}	S_{ti}	\bar{t}_t	\bar{S}_t	$\sigma_{t,t}$	$\sigma_{t,S}$	σ_{tot}	$\sigma_{t,S}$

5. Определение стабильности градуировочной характеристики

начение выходного сигнала	Среднее значение выходного сигнала	Значение выходного сигнала по градуировочной характеристике	Относительное изменение выходного сигнала
X_i	\bar{X}	X_{gr}	A

Заключение по результатам поверки

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

от 1990 г.

Поверку проводил
1990 г.

Методике приготовления контрольных смесей для определения метрологических характеристик хроматографов

Настоящая методика устанавливает метод приготовления контрольных смесей, используемых при проверке метрологических характеристик хроматографов.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Массовые концентрации контрольных веществ должны соответствовать значениям, указанным в технических условиях на хроматограф и в методических указаниях по поверке с отклонением от номинального значения на $\pm 10\%$ относительных.

1.2. Контрольные смеси готовят весо-объемным, объемным и весовым методами.

1.3. Массовая концентрация контрольного компонента в растворе, приготовленного весо-объемным методом, определяется по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{V} \quad (1.1)$$

где m_i - масса растворяемого контрольного компонента, мг;
 V - объем приготовленного раствора, см³.

1.4. Контрольные смеси с меньшими значениями концентраций готовят разбавлением приготовленного по п. 1.3 раствора с максимальным значением массовой концентрации.

1.5. Массовая концентрация контрольного компонента в растворах, приготовленных разбавлением раствора массовой концентрации C_0 , определяется по формуле

$$C_x = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_2} \quad (1.2)$$

где C_x - массовая концентрация компонента в растворе, приготовленном разбавлением раствора с массовой концентрацией C_0 , мг/см³;

C_0 - массовая концентрация контрольных компонентов в растворе, приготовленном весо-объемным способом по п. 1.3, мг/см³;

- V_1 - аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_0 , см³, необходимая для приготовления раствора с массовой концентрацией C_x в объеме V_2 , см³;
- V_2 - объем приготовленной контрольной смеси с массовой концентрацией C_x , см³.

1.6. Массовая доля контрольного компонента в растворе, приготовленного весовым методом, определяется по формуле

$$C = \frac{m_i}{m_p} \cdot 100, \quad (1.3)$$

где m_i - масса растворяемого контрольного компонента, г;
 m_p - масса приготовленного раствора, г.

1.7. Объемная доля контрольного компонента в растворе, приготовленного объемным методом, определяется по формуле

$$C = \frac{V_i}{V_p} \cdot 100, \quad (1.4)$$

где V_i - объем растворяемого контрольного компонента, см³;
 V_p - объем приготовленного раствора, см³.

2. РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

- 2.1. Весы лабораторные рычажные 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,2 мг по ГОСТ 24104-80Е.
- 2.2. Колбы исполнения 2 или 4, вместимостью 1000, 500, 100, 50 и 25 см³ 1 и 2 класса точности по ГОСТ 1770-74.
- 2.3. Пипетки 2 класса с номинальной вместимостью 10, 2,1 и 0,1 см³ по ГОСТ 20292-74.
- 2.4. Н-гексан квалификации „ХЧ“ по ТУ6-09-4521-77 с содержанием основного компонента не менее 99 %.
- 2.5. Н-нонан ГСО 2585-83 с содержанием основного компонента 99,9 %.
- 2.6. Н-ундекан квалификации „Ч“ по ТУ6-09-3706-74 с содержанием основного компонента 98 %.
- 2.7. Линдан - (γ-гексахлорциклогексан) - ГСО 1854-80 с содержанием основного компонента 99,8 %.
- 2.8. Метафос ГСО 1855-80 с содержанием основного компонента 98,5 %.
- 2.9. Ацетон квалификации „ОСЧ“ по ТУ6-09-3513-82 с содержанием основного компонента 99,8 %.
- 2.10. Стандартные образцы раствора азобензола в бензоле ГСО 1949-80.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

3.1. Перед проведением операций по приготовлению контрольных смесей, используемые реактивы, растворители, химическую посуду выдерживать в помещении, где будут готовиться контрольные смеси, не менее двух часов.

3.1.1. Температура окружающей среды при приготовлении контрольных смесей (293 ± 2) К (20 ± 2) °С.

3.2. Приготовить смесь нонана в ундекане с объемной долей 0,004 (0,4 %).

3.2.1. Вымыть и высушить мерную колбу вместимостью 500 см³.

3.2.2. Пипеткой на 2 см³ набрать 2 см³ нонана и перенести его в колбу. Этой же пипеткой набрать десять раз ундекана и перенести в колбу. Затем объем раствора в колбе довести ундеканом до метки.

Погрешность приготовления смеси по нонану составляет 3,0 %.

3.3. Приготовить раствор метафоса в ацетоне с массовой концентрацией 0,001 мг/см³.

3.3.1. Взвесить тщательно вымытую и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см³.

3.3.2. Взвесить в колбе 50 мкг метафоса.

3.3.3. В колбу со взвешенным метафосом внести ацетон, тщательно перемешать и добавить ацетон до круговой риски так, чтобы нижний край мениска касался верхнего края отметки шкалы. Содержимое колбы тщательно перемешать.

3.3.4. Рассчитать массовую концентрацию приготовленного раствора по п. 1.3 настоящей методики. Массовая концентрация метафоса составляет 1,0 мг/см³.

3.3.5. Из исходного раствора, приготовленного по пп. 3.3.1-3.3.4 методики, приготовить контрольную смесь с массовой концентрацией 0,001 мг/см³ метафоса в ацетоне.

3.3.6. В мерную колбу вместимостью 500 см³ перенести пипеткой 0,5 см³ исходного раствора, приготовленного по пп. 3.3.1-3.3.4. Разбавить ацетоном по способу, указанному в п. 3.3.3.

Погрешность приготовления смеси по метафосу составляет 3 % отн.

3.4. Приготовить раствор γ -гексахлорциклогексана (γ -ГХЦГ) с массовой концентрацией 0,00002 мг/см³ в гексане.

3.4.1. Взвесить тщательно вымытую и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см³.

3.4.2. Взвесить в колбе 25 мг γ -ГХЦГ.

3.4.3. В колбу внести гексан по способу, описанному в п. 3.3.3.

γ -Гексан предварительно проанализировать на хроматографе на содержание примесей. γ -Гексан не должен содержать примеси с временами удерживания до десяти минут.

3.4.4. Рассчитать массовую концентрацию γ -ГХЦГ по п. 1.3. Массовая концентрация γ -ГХЦГ составляет 0,5 мг/см³.

3.4.5. Из исходного раствора, приготовленного по пп. 3.4.1-3.4.4, приготовить смесь с массовой концентрацией 0,002 мг/см³ γ -ГХЦГ.

3.4.6. В мерную колбу вместимостью 250 см³ перенести пипеткой 1 см³ исходного раствора, приготовленного по пп. 3.4.1-3.4.4. Разбавить гексаном, доведя уровень гексана до метки по способу, описанному в п. 3.4.3.

3.4.7. Рассчитать массовую концентрацию γ -ГХЦГ по п. 1.5. Массовая концентрация γ -ГХЦГ в растворе, приготовленном по п. 3.4.6, составляет 0,002 мг/см³.

3.4.8. Из раствора, приготовленного по п. 3.4.6, методом разбавления приготовить контрольную смесь с массовой концентрацией 0,00002 мг/см³ γ -ГХЦГ.

3.4.9. В мерную колбу вместимостью 100 см³ перенести пипеткой 1 см³ раствора, приготовленного по п. 3.4.6. Разбавить гексаном, доведя уровень гексана до метки по способу, описанному в п. 3.3.3.

Погрешность приготовления смеси по γ -гексахлорциклогексану составляет 2,6 %.

3.5. Приготовить раствор метафоса в ацетоне с массовой концентрацией 0,01 мг/см³.

3.5.1. Взвесить тщательно вымытую и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см³.

3.5.2. Взвесить в колбе 50 мг метафоса.

3.5.3. В колбу со взвешенным метафосом внести ацетон, тщательно перемешать и довести уровень ацетона до метки по способу, описанному в п. 3.3.3.

3.5.4. Рассчитать массовую концентрацию приготовленного раствора по п. 1.3. Массовая концентрация метафоса составляет 1 мг/см³.

3.5.5. Из исходного раствора, приготовленного по пп. 3.5.1-3.5.3 приготовить контрольную смесь с массовой концентрацией метафоса 0,01 мг/см³.

3.5.6. В мерную колбу вместимостью 100 см³ перенести пипеткой 1 см³ раствора, приготовленного по пп. 3.5.1-3.5.3. Разбавить ацетоном, доведя уровень ацетона до метки, по способу, описанному в п. 3.3.

Погрешность приготовления смеси по метафосу 3 %.

3.6. Приготовить раствор ацетона в дистиллированной воде с объемной долей 0,0001 (0,01 %).

3.6.1. Вымыть и высушить мерную колбу вместимостью 1000 см³.

3.6.2. В мерную колбу налить небольшое количество дистиллированной воды. Пипеткой на 0,1 см³ набрать 0,1 см³ ацетона и перенести его в колбу. Затем объем раствора довести в колбе дистиллированной водой до метки (1000 см³).

Погрешность приготовления смеси по ацетону составляет 1,1 % отн.

3.7. Для определения чувствительности термоионного детектора использовать стандартный образец раствора азобензола в бензоле ГСО 1949-80.

4. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОВЕРКИ И ИСПЫТАНИЯ ХРОМАТОГРАФОВ

4.1. Оценка погрешности определения массовой концентрации определяемого компонента в контрольной смеси

4.1.1. Провести оценку погрешности определения массовой концентрации определяемого компонента в контрольной смеси.

4.1.2. Массовую концентрацию определяемого компонента определить по формуле

$$C_x = C_0 \cdot \frac{V_2}{V_3} = \frac{m + \eta_e}{V_1} \cdot \frac{V_2}{V_3} \quad (4.1.1)$$

где m — масса определяемого компонента, мг;

η_e — поправка на действие аэростатической силы, мг.

Определить из выражения $\eta_e = m_e(\rho_1 - \rho_2)/\rho_1 \cdot \rho_2$

V_1 — значение вместимости мерной колбы, используемой при приготовлении исходного раствора с максимальной концентрацией C_0 определяемого компонента, см³;

V_2 — аликвотная доля раствора с исходной концентрацией C_0 , необходимая для приготовления раствора с более низкой концентрацией C_x методом разбавления, см³;

V_3 — объем приготовленной контрольной смеси с массовой концентрацией C_x , см³;

ρ_1, ρ_2, ρ — плотность материала гирь, определяемого компонента и воздуха соответственно при температуре приготовления смеси, г/см³.

4.1.3. Суммарная погрешность обуславливается погрешностями определения массы определяемого компонента, допускаемыми отклонениями вместимости мерной посуды от номинальных значений; погрешностями, появляющимися вследствие явлений смачивания пипетки раствором контрольной смеси; погрешностями, возникающими из-за ограниченной степени чистоты исходных реактивов; погрешностью, обусловленной изменением плотности растворителя от температуры и погрешностями отсчета объема по меткам мерной посуды. Суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 и равномерном распределении погрешности рассчитывается по формуле 4.1.2

$$\delta_{c_1} = 1,1 \sqrt{2 \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2 + \delta_0^2 + \delta_p^2 + \delta_{cm}^2 + \sum \delta_{iOT}^2 + 2(\delta_c^2)}$$

- где $\frac{\Delta m}{m}$ - относительная погрешность определения массы определяемого компонента, %;
- $\frac{\Delta V_1}{V_1}, \frac{\Delta V_3}{V_3}$ - относительное допускаемое отклонение вместимости мерных колб, %;
- $\frac{\Delta V_2}{V_2}$ - относительное допускаемое отклонение вместимости пипетки, %;
- δ_0, δ_p - относительная погрешность, обусловленная степенью чистоты определяемого компонента и растворителя;
- δ_{cm} - относительная погрешность, обусловленная явлениями смачивания, %;
- δ_{iOT} - относительная погрешность i -ого отсчета объема по меткам мерной посуды, %;
- δ_c^2 - относительная погрешность изменения плотности растворителя от температуры, %.

4.1.4. Погрешность, обусловленную явлениями смачивания пипетки, можно исключить, если использовать следующую методику разбавления исходного раствора. Пипеткой набирают необходимое количество исходного раствора и переносят его в мерную колбу. Затем этой же пипеткой набирают растворитель и переносят его в ту же колбу. Последнюю операцию повторяют не менее десяти раз, а потом объем раствора в колбе доводят до метки (100 см³).

4.1.5. Погрешность, обусловленная степенью чистоты определяемого компонента и растворителя, определяется по ГОСТ, ГОСТ или ТУ на используемые реактивы.

4.1.6. Погрешность отсчета объема δ_{iOT} по метке мерной колбы оценить по формуле

$$\delta_{iOT} = \frac{\pi d^2 h}{4 V_H} \cdot 100 \quad (4.1.3)$$

- где d - внутренний диаметр колбы по ГОСТ 1770-74, см;
- h - ширина риски колбы по ГОСТ 1770-74, см;
- V_H - номинальная вместимость колбы, см³.

4.1.7. Погрешность взвешивания определить по формуле

$$\Delta m = 1,1 \sqrt{\Delta \Sigma m^2 + \Delta \psi^2 + 9 \sigma_{\eta e}^2} \quad (4.1.4)$$

где $\Delta \Sigma m$ — погрешность измерения массы определяемого компонента гирями, согласно свидетельства государственной поверки используемых гирь, мг;

$\Delta \psi$ — максимальная погрешность весов, определяемая по составлению, согласно ГОСТ 24104-80, мг;

$\sigma_{\eta e}$ — дисперсия определения поправки на действие аэростатической силы, мг².

4.1.8. Погрешность весов $\Delta \psi$ состоит из:

- погрешности отсчета по шкале Δ от;
- погрешности от неравноплечности (компенсируется в ходе измерений по методу Д.И. Менделеева);
- погрешности взвешивных гирь $\Delta m_{\text{г}}$;
- погрешности из-за вариации показаний весов Δp ;
- случайной составляющей погрешности измерения одной и той же массы, определяемой экспериментально, Δg .

Все составляющие, кроме случайной составляющей, определены ГОСТ 24104-80.

Погрешность весов определить по формуле

$$\Delta \psi = 1,1 \sqrt{\Delta^2 + \Delta m_{\text{г}}^2 + \frac{\Delta p^2}{12} + \Delta g^2} \quad (4.1.5)$$

4.1.9. Дисперсия определения поправки на действие аэростатической силы рассчитать по формуле

$$\sigma_{\eta e}^2 = m^2 \left[\sigma^2 + \left(\frac{\rho_0}{\rho_r - \rho_0} \right)^2 \sigma_{\rho_r}^2 + \left(\frac{\rho_r}{\rho_r - \rho_0} \right)^2 \sigma_{\rho_0}^2 \right] \quad (4.1.6)$$

где σ^2 , $\sigma_{\rho_r}^2$, $\sigma_{\rho_0}^2$ — дисперсия определения плотностей воздуха, материала гирь и определяемого компонента, соответственно, мг².

4.1.10. Относительная погрешность изменения плотности растворителя от температуры рассчитывается по формуле

$$\sigma_c^t = \frac{d_{10(30)} - d_{20}}{10 \cdot d_{20}} (t_{20} - t_{20}) \cdot 100 \quad (4.1.7)$$

где $d_{10(30)}$ — плотность растворителя при температуре 10 °С, либо 30 °С. Определить по "Краткому справочнику физико-

химических величин" под редакцией К. П. Мищенко (изд. Химия, Л., 1974, с. 105);

d_{20} — плотность растворителя при 20 °С — температура приготовления смеси;

t_{cp} — температура окружающего воздуха при проведении градуировки хроматографа, °С.

4.1.11. Значения погрешностей, вычисленные по формулам 4.1.3-4.1.7 подставить в формулу 4.1.2 и определить суммарную погрешность определения массовой концентрации определяемого компонента в контрольной смеси.

Изм.	№ докум.	Подп.	Дата
------	----------	-------	------

БЕЛ.550.150 МУ

Изм.

34

5. УКАЗАНИЯ МЕР БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. Все работы по приготовлению смесей проводить в вытяжном шкафу, соблюдая правила личной гигиены и противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 и 12.1.004-85.

Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005-76.

6. ПРАВИЛА ХРАНЕНИЯ

6.1. Контрольные смеси хранить в чистых склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре 4-8 °С.

Срок хранения исходного раствора 3-5 дней.

7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1. К работе по приготовлению контрольных смесей допускаются лица, ознакомленные с настоящей инструкцией и имеющие квалификацию техника химика-аналитика.