

ГОССТАНДАРТ РОССИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
им. Д.И.Менделеева
(ВНИИМ)

**КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР**



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"

В.С.Александров

_____ 1999 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

**Хроматографы газовые моделей TRACE-2000
фирмы "CE Instruments", Италия, входящие в концерн ThermoQuest, США**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

г.р. 18232-99

Федеральное бюджетное учреждение
«Государственный региональный центр
стандартизации, метрологии и
испытаний в Томской области»
634012, Томская область,
г. Томск, ул. Косарева, д.17а

**г. Санкт-Петербург
1999 г.**

Настоящая методика поверки распространяется на газовые хроматографы моделей 8000 /МЕГА-2 (мод. 8000, 8000^{TOP}, МЕАА-2) (далее - хроматографы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Хроматографы подлежат поверке при эксплуатации и после ремонта.

Межповерочный интервал: 1 год

1. Операции поверки

При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в табл.1.

Таблица 1

Наименование операций	Номер пункта методических указаний
1.1. Внешний осмотр	6.1
1.2. Опробование	6.2
1.3. Определение метрологических характеристик:	
1.3.1. Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	6.3
1.3.2. Определение изменения выходного сигнала за 4 ч. непрерывной работы хроматографа	6.4

1.2 Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик (поз. 1.2-1.3) проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа (согласно спецификации) с использованием насадочной или капиллярной колонки.

1.3. При постоянном использовании хроматографа для измерений по конкретной МВИ поверка по пп.1.2-1.3. табл.1 может проводиться в соответствии с разделом "Контроль точности результатов измерений" МВИ, аттестованных по ГОСТ Р 8563-96.

2. Средства поверки

При проведении поверки используются следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, вещества.

При проведении поверки хроматографа с газовым краном-дозатором для определения пределов детектирования и СКО выходных сигналов следует использовать поверочные газовые смеси (ТУ 6-16-2956-92), указанные в таблице №2.

№гп 13941-99

Таблица №2

Тип детектора	Компонентный состав	Объемная доля компонента, %	Абсолютная погрешность	Номер ГСО по реестру
ТКД	пропан/гелий	0,12+/-0,05	0,01%	3971-87
ПИД	пропан/гелий	0,12+/-0,05	0,01%	3971-87
ИРД	метан/гелий	0,00100+/-0,00025	0,00015%	5853-91

2.2. При проведении поверки хроматографа с инжекторами, обеспечивающими шприцевой ввод жидких проб, должны использоваться контрольные смеси веществ, указанные в таблице №3. Смеси приготавливают согласно Приложению №1 к настоящей методике поверки, используя гексан в качестве разбавителя.

Таблица №3

Тип детектора	Определяемые компоненты смеси	Массовая концентрация компонента, мг/дм ³
ТКД	тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	300
ПИД	дидецил (C ₂₀ H ₄₂)	30
ФИД	бензол	0,6
ЭКДХ ФИД/ЭКТХ	1,2,4-трихлорбензол	0,6
ЭЗД	линдан	30
ТИД (азотно-фосфорный)	метафос	3
ПФД	метафос	3
ФИД/ПИД	бензол	0,6
	дидецил (C ₂₀ H ₄₂)	30
ФИД/ТИД	бензол	0,6
	метафос	3
МСД	гексахлорбензол	0,01

3. Требования к квалификации поверителей

3.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие высшее техническое образование или высшее образование, изучившие Инструкцию (Руководство) по эксплуатации хроматографа и детекторов (далее - Инструкцию) и имеющие навыки работы с прибором. В поверке допускается участие операторов, обслуживающих хроматограф.

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха (20 ± 5)°C
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха от 30 до 80%
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа
- 4.4. Напряжение питания (220 ± 5) В
- 4.5. Частота переменного тока (50 ± 1) Гц

5. Подготовка к поверке

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

- приготовление контрольных смесей согласно Приложению №1 к настоящей методике поверки,
- подготовка колонок согласно Инструкции,
- проверка герметичности газовых линий хроматографа согласно Инструкции,
- тестирование блоков хроматографа согласно Инструкции.

5.2. Проверка сопротивления изоляции (выполняется после ремонта).

Проверка сопротивления изоляции первичных электрических цепей проводится с помощью мегаомметра, подключенного между контактом заземления и каждым контактом вилки. Кнопка "сеть" должна находиться в выключенном состоянии, сетевые предохранители должны быть вынуты.

Прибор считается выдержавшим испытания, если сопротивление его изоляции не менее 10 МОм.

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр.

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- наличие Инструкции на русском языке,
- соответствие комплектности хроматографа спецификации,
- отсутствие механических повреждений корпуса, блоков, механизмов,
- целостность показывающих приборов,
- правильность размещения хроматографа на рабочей поверхности стола (согласно руководства по эксплуатации)

6.2. Опробование:

6.2.1. Хроматограф включают и устанавливают режимы работы, указанные в таблице № 4

Таблица №4

Характеристики блоков, параметры режимов	Детектор								
	ТКД	ПИД	ПФД	ЭЗД	ТИД	ФИД	ЭКДХ	МСД	ИРД
Колонка	Megabore DB5-15м, 0,53 мм, ID x 1,5 мк *)							1)	2)
Инжектор	испаритель (off column) *)								д. кран
Объёмный расход газа, см ³ /мин гелий (к.об.) азот (к.об.) водород воздух	20	20/5	20/5	45/5	20/5	20/10	20/10	20/5	10
Температура, °С (время, мин) инжектора: детектора: колонки: начальная конечная переменная (°С/мин) реактора	250 200	250	250	300	300	250	250 250	250	50 50
Диапазон усилителя	III	XI	XI	XI	XI	XI	X	-	XI
Выходной сигнал, В - мин	10-5	10-4	10-8	10-5	10-6,5	10-8	10-6	**) 2,4x1 0 ^б	10-25
Объём вводимой пробы, мкл	1,0								100 *)

*) При применении других колонок и инжекторов режимы работы подбираются непосредственно в режиме опробования

1) DB-5MS 30м, ID 0,32 мм, 0,25 мк.

2) Колонки PLOT: а) PoraPLOT Q, 25 м, 0,53 мм б) цеолит 5А, 50 м, 0,53 мм.

**) - в условных единицах

6.2.2. После стабилизации расходов газов и температуры блоков хроматографа оценивают дрейф нулевого сигнала в течении 5-10 мин. (Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 0,2 мВ/мин для ТКД, ПИД, ЭЗД, ИРД, 0,5 мВ/мин для ФИД, АФД, ПФД, ЭКДХ, и 0,7 для МСД)

6.2.3. Осуществляют пробный ввод контрольной смеси в хроматограф с помощью микрошприца (ёмкостью 1 мкл) из комплекта принадлежностей хроматографа либо с помощью крана-дозатора.

6.2.4. Проводят визуальный анализ хроматограммы с дисплея персонального компьютера или интегратора.

Удовлетворительной признаётся программа, характеризующаяся следующими признаками:

а) отсутствие неразрешённых пиков;

б) симметричная форма пика контрольного вещества;

в) время выхода контрольного вещества в интервале от 2 до 6 мин (для ИРД в интервале от 8 до 12 мин).

При получении неудовлетворительной хроматограммы варьируют параметры режима работы с последующей оценкой результата хроматографирования.

6.2.5. Определение предела детектирования

6.2.6. Вводят в инжектор-испаритель микрошприцом 1 мкл контрольной смеси либо краном-дозатором 0,1 см³ газовой смеси. Воспроизводят хроматограму на дисплее.

6.2.7. Измеряют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала на участке хроматограмы, предшествующем выходу контрольного вещества. Уровень флуктуационных шумов (далее - A_f) принимают равным максимальной амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала (в мкв) периодом не более 20 с.

6.2.8. Измеряют выходной сигнал - площадь пика контрольного вещества (далее - S), выраженный в мкв.с.

6.2.9. Вычисляю предел детектирования по формуле:

а) при введении пробы шприцем:

для ПИД, ЭЗД, ФИД, ЭКДХ в г/с:

$$C_{min} = \frac{2 \cdot A_f \cdot C \cdot V}{S \cdot 10^9} \quad (1)$$

для ТИД и ПФД (по фосфору) в г/с:

$$C_{min} = 0.12 \frac{2 \cdot A_f \cdot C \cdot V}{S \cdot 10^9} \quad (2)$$

для ТКД: в г/см³

$$C_{min} = \frac{2 \cdot A_f \cdot C \cdot V}{S \cdot Q \cdot 10^9} \quad (3)$$

где

C - массовая концентрация контрольного вещества в смеси, мг/дм³;

V - объём введённой контрольной смеси, мкл;

Q - объёмный расход газа-носителя, см³/с,

б) При введении краном дозатором:

для ПИД (по пропану) в г/с

$$C_{min} = 18,3 \frac{2 \cdot A_f \cdot X \cdot V}{S \cdot 10^9} \quad (4)$$

для ТКД (по пропану) в г/см³

$$C_{min} = 18,3 \frac{2 \cdot A_f \cdot X \cdot V}{S \cdot Q \cdot 10^9} \quad (5)$$

для ИРД (по метану) в г/с

$$C_{min} = 6,7 \frac{2 \cdot A_f \cdot X \cdot V}{S \cdot 10^9} \quad (6)$$

где X - объёмная доля пропана (метана) в газовой смеси, %.

6.2.10. Найденные C_{min} не должны превышать значений пределов детектирования, указанных в Приложении 2

6.2.11. В случае МСД, ионизация электронным ударом: при введении 1 пг гексахлорбензола в режиме Scan соотношение сигнал:шум не менее 10:1; в режиме SIM, пик 284 а.е.м., при окне масс 0.1 а.е.м. и времени регистрации 0.3 с, соотношение сигнал/шум не менее 100:1;

6.3. Определение относительного СКО выходных сигналов:

6.3.1. Вводят в инжектор-испаритель с помощью микрошприца 1 мкл контрольной смеси и воспроизводят на дисплее хроматограмму.

6.3.2. Фиксируют время удерживания в мин (далее - T_i) и площадь пика контрольного вещества в мкв.с (далее - S_i).

6.3.3. Повторяют операции по пп. 6.4.1.-6.4.2. десять раз.

6.3.4. Относительное СКО выходных сигналов (по времени удерживания) вычисляют по формуле:

$$\delta_T = \frac{100 \cdot [\sum (T_i - T)^2]^{1/2}}{3 \cdot T} \quad (7)$$

где $T = \sum T_i / 10$

6.3.5. Относительное СКО выходных сигналов (по площади пика) вычисляют по формуле:

$$\delta_S = \frac{100 \cdot [e(S_i - S)^2]^{1/2}}{3 \cdot S} \quad (8)$$

где $S = \sum S_i / 10$

6.3.6. Найденные δ_T и δ_S не должны превышать пределов допускаемого относительного СКО выходных сигналов, указанных в Приложении №2.

6.4. Определение изменения выходного сигнала за 4 ч. непрерывной работы хроматографа:

6.4.1. Проводят операции по п.6.3. и определяют средние арифметические значения информативных параметров по выходным сигналам.

6.4.2. Через 4 ч. Непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п.6.3. и определяют средние арифметические значения информативных параметров по выходным сигналам.

6.4.3. Изменение выходного сигнала δ_1 в процентах за 4 ч. Непрерывной работы хроматографа определяют по формуле:

$$\delta_1 = \frac{X_1 - X}{X} \times 100 \quad (9)$$

где X - средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала.

Изменение выходного сигнала δ_1 не должно превышать значения, указанные в Приложении №2.

7. Оформление результатов поверки

7.1. При признании хроматографа годным к применению выдается свидетельство о его поверке.

7.2. На хроматограф, признанный непригодным к эксплуатации, выписывается извещение о непригодности.

Найденные при поверке значения пределов детектирования, относительного СКО выходных сигналов и изменения выходных сигналов за 4 ч. приводятся в свидетельстве о поверке. Распечатки хроматограмм, полученных при выполнении операций поверки, заверяются поверителем и прилагаются к свидетельству о поверке (извещение о непригодности).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Приготовление контрольных смесей.

1. Приготовление смесей "А".

В бюкс, помещённый на чашку аналитических весов с пределом взвешивания 20 г или 200 г (ГОСТ 24104), вводят (с помощью микрошприца) 15 мг одного из контрольных веществ (см. таблицу 3):

тетрадекана марки "ХЧ" МРТУ 6-09-4665-67;

дидецила, ГСО 2914;

1,2,4-трихлорбензола, ТУ 6-09-11-922-77;

бензола, ГСО 2914;

линдана, ГСО 1855;

метафоса, ГСО 1854;

гексахлорбензола, ГСО 5213-90.

Пипеткой 6-2-5 (ГОСТ 29227-91) добавляют в бюкс 2мл гексана марки ХЧ, ТУ 6-09-4521-87, после чего сливают полученную смесь в мерную колбу вместимостью 50 мл (2 кл., ГОСТ 1770). Повторяют данную операцию 2-3 раза для полного переноса контрольного вещества в колбу. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "А" имеет массовую концентрацию контрольного вещества (300 ± 6) мг/л.

Смесь "А" тетрадекан-гексан используют для определения характеристик ТКД. Смеси "А" других веществ используют для получения смесей "Б" методом разбавления (см. п. 2).

2. Приготовление смесей "Б".

Отбирают с помощью пипетки 6-2-5 (ГОСТ 29227-91) 5 мл смеси "А" и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "Б" имеет массовую концентрацию контрольного вещества (30 ± 1) мг/л.

Смесь "Б" дидецил-гексан используют для определения характеристик ПИД; смесь "Б" линдан-гексан - для определения характеристик ЭЗД.

Смеси "Б" других веществ используют для получения смесей "В" методом разбавления (см. п. 3).

3. Приготовление смесей "В".

3.1. Отбирают с помощью пипетки 6-2-5 (ГОСТ 29227-91) 5 мл смеси "Б" метафос-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию метафоса $(3,0 \pm 0,2)$ мг/л. Смесь используют для определения характеристик ТИД и ПФД.

3.2. Отбирают с помощью пипетки 6-2-1 (ГОСТ 29227-91) 1 мл смеси "Б" 1,2,3 (или 1,2,4)- трихлорбензол-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию 1,2,3 (или 1,2,4)- трихлорбензола $(0,60 \pm 0,05)$ мг/л. Смесь используют для определения характеристик ЭКДХ и ФИД/ЭКДХ.

3.3 Отбирают с помощью пипетки 6-2-1 (ГОСТ 29227-91) 1 мл смеси "Б" бензол-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию бензола $(0,60 \pm 0,05)$ мг/л. Смесь используют для определения характеристик ФИД.

3.4. Отбирают с помощью пипетки 6-2-1 (ГОСТ 29227-91) 1 мл смеси "Б" бензол-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Вносят в колбу 5 мл смеси "А" дидецид-гексан. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию бензола $(0,60 \pm 0,05)$ мг/л, дидецила (30 ± 1) мг/л. Смесь используют для определения характеристик ФИД/ПИД.

3.5. Отбирают с помощью пипетки 6-2-1 (ГОСТ 29227-91) 1 мл смеси "Б" бензол-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 50 мл. Вносят в колбу 5 мл смеси "Б" метафос-гексан. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном.

Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию бензола $(0,60 \pm 0,05)$ мг/л, метафоса $(3,0 \pm 0,2)$ мг/л. Смесь используют для определения характеристик ФИД/ТИД.

3.6. Отбирают с помощью пипетки 6-2-1 (ГОСТ 29227-91) 0,33 мл смеси "Б" гексахлорбензол-гексан и переносят её в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Доводят объём смеси в колбе до метки гексаном. Полученная смесь "В" имеет массовую концентрацию гексахбензола $(10,0 \pm 0,6)$ мкг/л

4. Контрольные смеси "А" и "Б" могут храниться в закрытом сосуде не более 30 дней; контрольные смеси "В" - не более 10 дней.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Метрологические характеристики хроматографа газового моделей
8000/Mega-2 (в т.ч. 8000^{TOP})**

Детектор	Контрольное вещество	Предел детектирования	Предел изменения выходного сигнала за 4 ч.	Предел допускаемого относительного СКО выходных сигналов, %	
				по времени удерживания	по площади пика
ТКД	тетрадекан	1×10^{-9} г/см ³	2	2	2
	пропан	1×10^{-9} г/см ³	2	2	2
ПИД	дидецил	2×10^{-12} г/с	2	2	2
	пропан	2×10^{-12} г/с	2	2	2
ИРД	метан	5×10^{-13} г/с	2	2	2
ФИД	бензол	3×10^{-12} г/с	2	2	2
	трихлорбензол	3×10^{-12} г/с	2	2	2
ЭКДХ	трихлорбензол	3×10^{-12} г/с	2	2	6
ЭЗД	линдан	2×10^{-14} г/с	2	2	4
ТИД	метафос (по фосфору)	1×10^{-14} г/с	2	2	2
МСД	гексахлорбензол	При введении 1 пг гексахлорбензола в режиме Scan соотношение сигнал:шум не менее 10:1; в режиме SIM, пик 284 а.е.м., при окне масс 0.1 а.е.м. и времени регистрации 0.3 с, соотношение сигнал/шум не менее 100:1	2	2	8
ПФД	метафос (по фосфору)	1×10^{-12} г/с	2	2	4