

Контрольный

4.5  
✓

Государственный комитет СССР  
по стандартам

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ХРОМАТОГРАФ ГАЗОВЫЙ МОДЕЛИ 3700

Методы и средства поверки

МИ 414 - 83

*В соответствии с указанием МСЭ  
МИ 414-83 из Государственного комитета  
стандартов СССР*



РАЗРАБОТАНЫ: Всесоюзным научно-исследовательским и конструкторским институтом хроматографии МПСА и СУ

ИСПОЛНИТЕЛИ: Г.М.Кленевская, В.Б.Эдович, В.В.Бражников

УТВЕРЖДЕНЫ: Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологической службы



## 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методы и средства поверки распространяются на хроматограф газовой модели 3700 (в дальнейшем - хроматограф) и устанавливают методы и средства его первичной и периодической поверок.

1.2. Поверка хроматографа проводится в соответствии с ГОСТ 8.002-71.

1.3. Поверка хроматографа проводится при выпуске его из производства, <sup>хранении</sup> эксплуатации и после ремонта.

1.4. Периодичность поверки - не реже 1 раза в год. 2 года?

## 2. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Наименование операции	Номер пункта методов поверки	Обязательность проведения операции при:		
		выпуске из производства	ремонте	эксплуатации и хранении
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Опробование	6.2	Да	Да	Да
Проверка мощности радиоактивного излучения	6.3.1	Да	Да	Да
Проверка сопротивления электрической изоляции силовых цепей относительно корпуса	6.3.2	Нет	Да	Нет
Определение относительной погрешности деления выходного сигнала	6.3.3	Да	Да	Нет

## Продолжение табл.2.1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операции при:		
		выпуске из производства	ремонте	эксплуатации
Определение времени выхода на режим	6.3.4	Да	Да	Нет
Определение уровня флукуационных шумов нулевого сигнала хроматографа	6.3.4	Да	Да	Нет
Определение амплитуды выходного сигнала в максимуме хроматографического пика при одной фиксированной средней концентрации контрольного вещества в детекторе	6.3.5	Да	Да	Нет
Определение относительного СКО высот пиков, площадей пиков и времен удерживания в изотермическом режиме	6.3.5	Да	Да	Да
Определение относительного СКО высот, площадей пиков и времен удерживания в режиме программирования температуры	6.3.6	Да	Да	Да
Проверка объема сменных доз	6.3.7	Да	Нет	Да

2.2. При получении первого отрицательного результата поверка хроматографа прекращается.

### 3. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

3.1. При проведении поверки должны применяться средства поверки, указанные в табл. 3.1, и материалы, указанные в табл. 3.2.

Таблица 3.1

Наименование	Тип (шифр), марка	Техническая ха- рактеристика
Манометр образцовый ГОСТ 6521-72	МО-160-1МПа-0,4	Класс точности 0,4; диапазон измерения 0-1 МПа (0 - -10 кг/см <sup>2</sup> )
Радиометр переносной универсальный ТУ4-ЖИ2.789,122 ТУ-77	РУП-1	Класс точности 20; диапазон измерения 1-100 мкр/с
Мегаомметр ТУ 25-04.2130-78	М4 101/3	Класс точности диапазон измерений 0-500 МОм
Секундомер механичес- кий ГОСТ 5072-79	СДС пр-1-2	Класс точности 2; диапазон измерения 0-30 мин
Источник малых токов ТУ 25-11.1331-78	ИТ-12	Класс точности 4/0,5; диапазон измерения $1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ А}$
Вольтметр цифровой ТУ 25-04.937-78	Ц 1513	Класс точности 0,2 ; диапазон измерения 0-15 В
Источник регулируемого напряжения ТУ 25-04.166-74 с допол- нительным источником на 12 В.	ИРН-64	Максимальное регули- руемое напряжение не менее 1 в
Линейка измерительная металлическая ГОСТ 427-75		Диапазон измерения; 0-1000 мм цена деления 1,0 мм
Лупа измерительная ГОСТ 8309-75	ЛИ-3	Цена деления 0,1 мм

Примечание. Допускается применять средства измерений других типов, имеющие характеристики, аналогичные указанным.

Таблица 3.2

Наименование	Техническая характеристика	Содержание основных веществ % об., не менее
Алюмогель А-1 (активная окись алюминия) ГОСТ 8136-76, обработанная 5 % натрия двууглекислого ХЧ. ГОСТ 4201-66	Фракция 0,25-0,5 мм	—
Хроматон N-AW-DMCS, пропитанный 5 % силикона SE-30 (импорт ЧССР)	Фракция 0,125-0,16 мм	—
Гексан ТУ 6-09-3375-78	Марка ч	99,8
Додекан ТУ 6-09-3730-74	Марка ч	99,8
Тетрадекан ТУ 6-09-3705-74	Марка ч	98,4
Гамма-изомер гексахлорциклогексана (линдан) ТУ 6-01-190-79	Марка ч	98,0

#### 4. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.1. При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С;

относительная влажность от 30 до 80 %;

атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);

напряжение сети ( $220 \pm 10$ ) В;

частота сети ( $50 \pm 1$ ) Гц;

механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа должны отсутствовать.

#### 5. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1. Прибор, подлежащий поверке, должен быть установлен в

закрытом взрыво- и пожаробезопасном помещении с содержанием агрессивных газов, паров кислот, щелочей и пыли в пределах санитарных норм, регламентированных правилами СНиП-74.

5.2. Применяемые газы и жидкий азот должны соответствовать требованиям "Руководства по эксплуатации".

5.3. Размещение блоков проверяемого хроматографа, электрические и газовые соединения должны соответствовать требованиям чертежей и рисунков, прилагаемых к "Руководству по эксплуатации".

5.4. Подготовка газохроматографических колонок и контрольных смесей должна производиться в соответствии с требованиями, изложенными в "Руководстве по эксплуатации".

5.5. Средства измерений, используемые для поверки прибора, должны быть поверены в соответствии с ГОСТ 8.002-71.

Использование средств измерений должно производиться в полном соответствии с их техническими данными и настоящими методическими указаниями по методам и средствам поверки.

## 6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

### 6.1. Внешний осмотр.

Внешний осмотр прибора производится без включения питания.

Не допускается к дальнейшей поверке прибор, у которого обнаружена хотя бы одна из перечисленных ниже неисправностей:

неудовлетворительное крепление разъемов, гнезд для подключения внешних цепей, следы облуживания на изоляции внешних цепей, нарушение целостности кабелей;

недостаточная фиксация положения блоков в каркасе;

невозможность установки переключателей хотя бы в одно из возможных положений;

нечеткость и неправильность маркировки;

наличие царапин, вмятин и нарушений лакокрасочных покрытий, ухудшающих внешний вид хроматографа.

### 5.2. Опробование.

Для опробования хроматографа в работе необходимо:

- 1) проверить герметичность прибора в соответствии с методикой, изложенной в "Руководстве по эксплуатации";
- 2) установить колонку длиной 2 м с алюмогелем в термостат колонок, подсоединив ее одним концом к линии газа-носителя, а другим к детектору по теплопроводности;
- 3) расход газа-носителя, гелия, установить равным  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Измерение расхода производить в соответствии с инструкцией "Измерение расхода газа с помощью бюретки (пипетки) и секундомера" ДАХО.283.(01 (приложение 2).

При невозможности установки расхода газа-носителя, хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

- 4) установить следующие значения температур:

термостат колонок  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

термостат испарителей  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

термостат детектора (ДТП)  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

температура элементов  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- 5) включить хроматограф в сеть и нажатием кнопки, расположенной на блоке термостата, включить хроматограф в работу. При этом должны загореться индикаторные лампы на блоке индикации и V (БИРТ) и лампа, встроенная в кнопку включения хроматографа.

Через 10 минут проверить по индикатору на БИРТ температуры объектов.

При отсутствии нагрева хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

- 6) включить блок управления детектором по теплопроводности (БУДТП), нажать кнопку ДТП ТСК на БИРТ. На индикатор-



ном табло должно появиться значение тока, величина которого должна меняться в сторону уменьшения.

При невозможности контроля значения тока по индикатору хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

7) включить лабораторный компенсационный самопишущий прибор ЛКС4-003 (в дальнейшем - прибор ЛКС4).

Проверить возможность установки пера прибора ЛКС4 на нулевой его отметке при различных коэффициентах деления выходного сигнала БУДТП.

При невозможности выполнения этой операции хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

8) отключить кнопку ВКЛ на БУДТП, выключить хроматограф.

Примечание. Опробование по п.п. 6.2.2) - 6.2.7) проводить при поверке исполнения хроматографа, в комплект которого входит ДТИ.

9) установить колонки с алюмогелем в термостате колонок, подсоединив их выходными концами к детекторам пламенно-ионизационным (ДИИ);

10) установить расходы газов:

азота (или гелия)	30 см <sup>3</sup> /мин;
водорода	30 см <sup>3</sup> /мин;
воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин.

Измерение расхода проводить в соответствии с инструкцией ДАХО.283.001 (приложение 2).

При невозможности установки расходов газов хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

11) установить следующие температуры термостатируемых объектов:

термостата колонок	50 °С;
термостатов испарителей	50 °С;

термостатов детекторов 150 °С.

12) включить хроматограф и через 10 минут проверить по индикатору на БИРТ температуры объектов.

При отсутствии нагрева хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

13) в соответствии с "Руководством по эксплуатации" зажечь пламя в ДПИ и включить прибор ЛКС4.

Проверить возможность установки пера прибора ЛКС4 на нулевой отметке при различных коэффициентах деления электрометрического усилителя (УЭ).

При невозможности выполнения этой операции хроматограф к дальнейшей поверке не допускается.

Примечания: 1. Опробование по п.п.6.2.9)–6.2.13) проводится для исполнения хроматографа с ДПИ.

2. Опробование хроматографа исполнения 2 проводится по п.п.6.2.9)–6.2.13) на одной газовой линии (одной колонке);

14) опробование хроматографа при работе с электрозахватным детектором (ДЭЗ) проводится при условиях:

колонка с алмагелем 2 м;

расход газа-носителя (азота) 30 см<sup>3</sup>/мин;

температура в термостатах:

колонок 50 °С;

детектора 150 °С;

испарителя 50 °С;

15) включить хроматограф и через 10 минут по индикатору проверить температуры объектов:

Включить прибор ЛКС4 и проверить возможность установки пера прибора ЛКС4 на его нулевой отметке при всех положениях делителя

выходного сигнала УЭ.

При невозможности выполнения этой операции хроматограф к дальнейшей поверке не допускается;

16) установить на блоке программирования и регулирования температуры (БПРТ):

начальную температуру	50 °С;
конечную температуру	150 °С;
скорость нагрева	8 °С/мин;
время выдержки на нижней и верхней изотермах	4 мин.

Нажать кнопку ПУСК на БПРТ и проверить по индикатору БПРТ и индикаторным лампам на БПРТ возможность работы хроматографа в режиме программирования температуры.

При отсутствии изменения значения температуры колонок на индикаторе прибор к дальнейшей поверке не допускается.

6.3. Определение метрологических характеристик.

6.3.1. Проверка мощности дозы радиоактивного излучения.

6.3.1.1. Проверку мощности дозы радиоактивного излучения производить с помощью переносного универсального радиометра РУЦ-1 в следующей последовательности:

6.3.1.2. Подключить радиометр к сети.

6.3.1.3. Подсоединить к измерительному пульту датчик со штангой.

6.3.1.4. Проверить контрольные рабочие точки согласно техническому описанию на радиометр.

6.3.1.5. Установить переключатель поддиапазонов в положение "1".

6.3.1.6. Установить ручку КОМПЕНСАЦИЯ ФОНА в начальное положение "0".

6.3.1.7. Приблизить датчик радиометра вплотную к ДЭЗ. За-

фиксировать показания прибора в микрорентгенах на секунду.

6.3.1.8. Произвести измерения на расстоянии 100 см от детектора и также зафиксировать показания радиометра в микрорентгенах на секунду.

6.3.1.9. Определить мощность дозы радиоактивного излучения (Р) по формуле:

$$P = K \cdot n \quad (6.1)$$

где Р - в Гр/с;

$$K = 8,81 \cdot 10^{-9} \text{ Гр/мкР};$$

n - показания радиометра в мкР/с

Мощность дозы радиоактивного излучения не должна превышать  
на поверхности ДЭС  $2,78 \cdot 10^{-8} \text{ Гр/с/} 1 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/(кг ч)}$ ;  
на расстоянии 100 см  
от ДЭС  $8,33 \cdot 10^{-10} \text{ Гр/с/} 3 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/(кг ч)}$ .

6.3.2. Проверка электрического сопротивления изоляции между силовыми цепями и корпусом хроматографа.

Измерение сопротивления изоляции производится мегаомметром И4101/3 следующим образом:

1) снять верхние крышки термостата и крышку ДАХ8.046.С52 (см. черт. ДАХ2.998.000 СБ), снять плату ДАХ6.672.132 (см. черт. ДАХ1.550.017 СБ и ДАХ1.550.017 ИЧ);

2) снять задние стенки термостата. Замкнуть контакты Г3-14 и 23-24 реле К1 и разъединить разъем Х10 с разъемом Х4 платы ДАХ4.030.003, и разъем Х23 с разъемом Х1 платы ДАХ6.672.133 (см. черт. ДАХ2.998.003 ЭЗ);

3) замкнуть концы сетевой вилки кроме контакта " $\frac{1}{\text{---}}$ " переключкой, нажать кнопку включения хроматографа;

4) мегаомметр подключить между заземляющей клеммой хроматографа и переключкой сетевой вилки;

5) через 1 мин после подключения мегаомметра произвести

измерение сопротивления изоляции. Полученное значение должно быть не менее  $2 \cdot 10^7$  Ом.

После испытаний снять перемычки с контактов реле и разомкнуть концы сетевой вилки.

6.3.3. Определение относительной погрешности деления выходного сигнала производить следующим образом.

6.3.3.1. Ко входу УЭ подключить вместо детектора источник малых токов ИТ-12, а к выходу УЭ - разъем Х19 (контакты 1 и 2) на задней панели хроматографа - подключить взамен прибора ЖС4 цифровой вольтметр ЦИ513.

6.3.3.2. Установить на самом чувствительном пределе измерения (положение переключателя ДИАПАЗОНЫ " $1 \cdot 10^{-12}$ ") минимальный коэффициент деления выходного сигнала (переключатель ДЕЛИТЕЛЬ в положение "1").

6.3.3.3. Задать ИТ-12 ток  $I$ , такого значения, при котором напряжение на выходе УЭ ( $I_1$ ) будет равным 1,024 В. При последующих операциях значение тока должно оставаться без изменения.

6.3.3.4. Последовательно изменяя положение переключателя ДЕЛИТЕЛЬ от "1" до "1024", измерять вольтметром ЦИ513 напряжение на выходе УЭ. Каждую операцию повторить пять раз, регистрируя показания вольтметра ЦИ513 ( $I_{ij}$ ), при каждом значении коэффициента деления сигнала ( $M_i$ ) определить среднее арифметическое значение напряжения ( $\bar{I}_i$ ) в вольтах.

6.3.3.5. Относительную погрешность деления выходного сигнала УЭ ( $\Delta M_i$ ) определить по формуле:

$$\Delta M_i = \left( \frac{M_i \cdot \bar{I}_i}{I_1} - 1 \right) 100 \quad (6.2)$$

где

$\Delta M_i$  - в %;

$I_1 = 1,024$  В.

6.3.3.6. Ко входу БУДТН - разъем X18 (контакты 3 и 6) на задней стенке хроматографа-подключить вместо ДТН источник регулируемого напряжения ИРН-64.

6.3.3.7. Подключить к выходу БУДТН - разъем X20 (контакты 1,2) на задней стенке хроматографа-цифровой вольтметр Щ1513.

6.3.3.8. Установить на самом чувствительном пределе измерения (положение переключателя ДИАПАЗОН "0,05") минимальный коэффициент деления выходного сигнала (переключатель ДЕЛИТЕЛЬ в положение "1").

6.3.3.9. Задать ИРН-64 напряжение такого значения, при котором напряжение на выходе БУДТН ( $I_1$ ) будет равно  $I_{024}$  В.

6.3.3.10. Последовательно изменяя положение переключателя ДЕЛИТЕЛЬ от "1" до "1024", измерять вольтметром Щ1513 напряжение на выходе БУДТН. Каждую операцию повторить пять раз, регистрируя каждый раз показания вольтметра Щ1513 ( $I_{ij}$ ), и при каждом значении коэффициента деления сигнала ( $M_i$ ) определить среднее арифметическое значение напряжения ( $\bar{Y}_i$ ) в вольтах.

6.3.3.11. Относительную погрешность деления выходного сигнала усилителя ( $\Delta M_i$ ) определить по формуле:

$$\Delta M_i = \left( \frac{M_i \cdot \bar{Y}_i}{I_1} - 1 \right) \cdot 100 \quad (6.3)$$

где  $\Delta M_i$  - в %;

$$I_1 = 1,024 \text{ В.}$$

Полученные значения должны находиться в пределах  $\pm 5,0$  %.

6.3.4. Определение времени выхода на режим и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа производить при различных условиях в зависимости от системы детектирования хроматографа.

6.3.4.1. Проверку хроматографа, исполнений с ДПИ, производить при следующих условиях:

насадочная металлическая колонка длиной 2 м, заполненная алюмогелем (активная окись алюминия) А-1 фракции 0,25-0,5 мм, подготовленная в соответствии с руководством по эксплуатации ДАХІ.550.017 РЭ;

расход газа-носителя (азота технического I сорта) через колонку  $(30 \pm 1)$  см<sup>3</sup>/мин;

расход водорода  $(30 \pm 1)$  см<sup>3</sup>/мин;

расход воздуха  $(300 \pm 10)$  см<sup>3</sup>/мин;

положение переключателя ДИАПАЗОНЫ усилителя "10<sup>-12</sup>";

положение переключателя ДЕЛИТЕЛЬ усилителя "4";

температура в термостатах:

колонок  $(150 \pm 10)$  °С;

детектора  $(150 \pm 10)$  °С;

испарителя  $(150 \pm 10)$  °С.

6.3.4.2. Проверку исполнений хроматографа с ДСЗ производить при следующих условиях:

насадочная стеклянная колонка, длиной 1 м, заполненная хроматоном *N-AW-DMCS* (фракция 0,125-0,160 мм), пропитанным 5 % силикона *SE-30*, подготовленная в соответствии с руководством по эксплуатации ДАХІ.550.017 РЭ,

расход газа-носителя (азота особой чистоты) через колонку  $(30 \pm 5)$  см<sup>3</sup>/мин,

положение переключателя ДИАПАЗОНЫ усилителя "10",

положение переключателя ДЕЛИТЕЛЬ усилителя "8",

температура в термостатах:

колонок  $(210 \pm 10)$  °С,

детектора  $(250 \pm 10)$  °С,

испарителя  $(220 \pm 10)$  °С.

6.3.4.3. Проверку исполнений хроматографа с ДП производить при следующих условиях:

колонок по п. 6.3.4.1.,

расход газа-носителя, гелия, через колонку  $(30 \pm 1)$

положение переключателя ДИАПАЗОНЫ блока управления "0,05";  
 положение переключателя ДЕЛИТЕЛЬ блока управления "4";  
 ток детектора 130-150 мА (температура элементов ДТД  
 230-240 мА);

температура в термостатах:

колонок ( $150 \pm 10$  %) °С;

детектора ( $150 \pm 10$ ) °С;

испарителя ( $150 \pm 10$ ) °С.

Примечание. Положения переключателей ДИАПАЗОНЫ и ДЕЛИТЕЛЬ, указанные в пп. 6.3.4.1, 6.3.4.2 и 6.3.4.3, соответствуют минимальному коэффициенту деления выходного сигнала:

ДТИ для анализа пропана в азоте;

ДЭЗ для анализа линдана в гексане;

ДТД для анализа пропана в гелии.

6.3.4.4. Время выхода на режим отсчитывается по диаграммной ленте прибора ЛКС4 с момента включения хроматографа до момента, когда размах флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа достигнет 0,5 % шкалы прибора ЛКС4.

Скорость диаграммной ленты 720 мм/ч.

6.3.4.5. Определение размаха флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа ( $\Delta X$ ) производить в изотермическом режиме через 1,0 ч после включения хроматографа для исполнений с ДТИ и через 2 ч после включения хроматографа для исполнений с ДТД и ДЭЗ по диаграммной ленте прибора ЛКС4 при ее скорости 720 мм/ч.

6.3.4.6. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа ( $\Delta X$ ) принять равным ширине полосы, ограничивающей максимальный размах нулевого сигнала частотой не менее 0,05 Гц.



Полученное значение должно быть не более 0,5 % шкалы прибора ЛКС4.

6.3.5. Определение амплитуды выходного сигнала (А) в максимуме хроматографического пика при одной фиксированной средней концентрации ( $\bar{C}$ ) контрольного вещества в детекторе, относительного СКО высот пиков, площадей пиков и времен удерживания в изотермическом режиме.

6.3.5.1. Порядок проведения испытаний следующий:

условия испытаний хроматографа должны соответствовать условиям, указанным в пп. 6.3.4.1 - 6.3.4.3, за исключением положения переключателей ДИАПАЗОНЫ и ДЕЛИТЕЛЬ;

скорость диаграммной ленты 1800 мм/ч;

приготовить поверочные смеси с концентрациями контрольных веществ (С), соответствующими значениям, указанным в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Наименование детектора	Поверочная смесь	Концентрация контрольного вещества (С), мг/см <sup>3</sup>	Примечания
ДТП	Пропан в гелии	$3,0 \cdot 10^{-2}$ - $4,0 \cdot 10^{-2}$ (1,50 - 2,00 % об)	Смесь готовится в соответствии с "Методикой приготовления контрольных газовых смесей" АМЖО.284.002 Д Допускается использование смесей, приобретенных на соответствующих заводах-изготовителях, имеющих указанное содержание пропана в гелии и оценку погрешности, не превышающую 5 %.

Продолжение табл. 6.1

Наименование детектора	Поверочная смесь	Концентрация контрольного вещества (С), мг/см <sup>3</sup>	Примечания
ДПИ	Пропан в азоте или пропан в гелии	$4,0 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ (0,20-0,25 % об)	То же
ДЭЗ	Линдан в гексане	$4,5 \cdot 10^{-4}$ - $5,5 \cdot 10^{-4}$ ( $6,7 \cdot 10^{-5}$ - $8,3 \cdot 10^{-5}$ % мвс)	Смесь готовится в соответствии с инструкцией "Приготовление поверочных смесей пестицидов" ДАХО.284.003

ввод жидких смесей производить вручную с помощью микрошприца "Газохром 101", объем вводимой пробы  $1 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>,

ввод газовых смесей производить вручную посредством газового дозатора ГТ43 5 011 0,25 50, аттестованного с погрешностью 3 % по инструкции "Измерение объема дозы дозатора, имеющего дополнительный внутренний объем и комплект сменных доз" ДАХО.289.001. Объем сменной дозы -  $0,125$  см<sup>3</sup>,

положение переключателей ДИАПАЗОНЫ и ДЕЛИТЕЛЬ БУДП для исполнений хроматографа с ДП и положение переключателей ДИАПАЗОНЫ и ДЕЛИТЕЛЬ УЭ для исполнений хроматографа с ДПИ и ДЭЗ установить такими, при которых высоты хроматографических пиков, соответствующих контрольному веществу, превышают 40 % шкалы прибора ЛКС4.

в процессе проведения испытаний фиксировать на диаграммной ленте прибора ЛКС4 хроматографический пик, соответствующий контрольному веществу, определять время удерживания этого вещества

и измерять высоту и ширину на половине его высоты.

Для определения времени удерживания измерить интервал времени между моментом ввода поверочной смеси в испаритель и моментом, соответствующим вершине хроматографического пика контрольного вещества.

Измерение времени производить с помощью секундомера СДС пр-1-2.

Измерение высоты пика производить линейкой с точностью 0,5 мм. Измерение ширины пика на половине высоты производить лупой ЛМ-3 с точностью до 0,1 мм.

Измеренные значения высоты пика в миллиметрах ( $d$ ) пересчитать в значения высоты пика в процентах шкалы прибора ЛКСА ( $h$ ) по формуле

$$h = \frac{d}{24} \quad (6.4)$$

Измеренные значения ширины пика на половине высоты в миллиметрах ( $\tau_{05}$ ) пересчитать в значения ширины пика на половине высоты в секундах ( $\mu$ ) по формуле

$$\mu = \frac{\tau_{05}}{24} \quad (6.5)$$

Определение площади пика ( $S$ ) производить только при работе с интегратором И-02 в условных единицах счета.

Перед проведением испытаний допускается произвести несколько технологических анализов. Количество технологических анализов ограничивается прекращением нарастания следующих друг за другом пиков контрольного вещества, но должно быть не более десяти.

6.3.5.2. На вход хроматографа с каждым детектором десять раз подать соответствующую поверочную смесь. Для каждого из полученных хроматографических пиков измерить высоту ( $h$ ) в

процентах шкалы прибора ЛКС4, определить время удерживания ( $t_i$ ) в секундах, определить ширину пика на половине высоты ( $\mu_i$ ) в секундах и определить площадь пика ( $S_i$ ) в условных единицах счета.

6.3.5.3. Допускается из результатов испытаний исключить аномальные результаты наблюдений.

Оценку аномальных результатов наблюдений производить в соответствии с ГОСТ II.002-73.

Составить упорядоченные выборки результатов наблюдений

$$h_1 \leq h_2 \dots \leq h_n ; \quad (6.6)$$

$$S_1 \leq S_2 \dots \leq S_n ; \quad (6.7)$$

$$t_1 \leq t_2 \dots \leq t_n ; \quad (6.8)$$

$$\mu_1 \leq \mu_2 \dots \leq \mu_n \quad (6.9)$$

Определить выборочные средние по формулам:

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i ; \quad (6.10)$$

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i ; \quad (6.11)$$

$$\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i ; \quad (6.12)$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i ; \quad (6.13)$$

где  $i$  - порядковый номер наблюдения;  
 $n$  - количество результатов наблюдений;  
 $\bar{h}, \bar{s}, \bar{t}, \bar{\mu}$  - средние арифметические из всех наблюдений значения высот пика, площади пика, времени удерживания и ширины пика на половине высоты соответственно.

Определить выборочные СКО по формулам:

$$\sigma_h = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}; \quad (6.14)$$

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s})^2}{n-1}}; \quad (6.15)$$

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}; \quad (6.16)$$

$$\sigma_{\mu} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mu_i - \bar{\mu})^2}{n-1}}; \quad (6.17)$$

где  $\sigma_h, \sigma_s, \sigma_t, \sigma_{\mu}$  - СКО высоты пика, площади пика, времени удерживания и ширины пика на половине высоты соответственно.

Чтобы оценить принадлежность результатов наблюдений к данной нормальной совокупности и принять решение об исключении или оставлении результатов наблюдения в составе выборки, найти отношения

$$v_{hi} = \frac{|\bar{h} - h_i|}{\sigma_h}; \quad (6.18)$$

$$v_{si} = \frac{|\bar{S} - s_i|}{\sigma_s}; \quad (6.19)$$

$$v_{ti} = \frac{|\bar{t} - t_i|}{\sigma_t}; \quad (6.20)$$

$$v_{\mu_i} = \frac{|\bar{\mu} - \mu_i|}{\sigma_{\mu}}; \quad (6.21)$$

где

 $v_{hi}$  - отношение для высоты пика;

 $v_{si}$  - отношение для площади пика;

 $v_{ti}$  - отношение для времен удерживания;

 $v_{\mu_i}$  - отношение для ширины пика на половине высоты,

 Результаты сравнить с величиной  $\beta$ , взятой из табл. 6.2.

Таблица 6.2

12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
2,29	2,23	2,18	2,11	2,03	1,94	1,82	1,67	1,46	1,15

Если  $v_{hi} \geq \beta$ ;  $v_{si} \geq \beta$ ;  $v_{ti} \geq \beta$ ;  $v_{\mu_i} \geq \beta$ ,  
 то результат наблюдения  $h_i, s_i, t_i, \mu_i$  — аном-  
 мален и должен быть исключен из дальнейших расчетов.

Проверке на аномальность подвергать результаты наблюдений,  
 максимально отличающиеся от результатов наблюдений, полученных  
 на одной поверочной смеси.

Примечание. В табл. 6.3 использованы данные раздела 2  
 ГОСТ II.002-73 (уровень значимости принят  $L =$   
 $= 0,05$ ).

6.3.5.4. Определить средние арифметические значения выходных сигналов ( $\bar{h}_1, \bar{t}_1, \bar{S}_1$ ) и ширины пика на половине высоты ( $\bar{\mu}_1$ ) при работе с каждым детектором по формулам:

$$\bar{h}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n h_i ; \quad (6.22)$$

$$\bar{t}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n t_i ; \quad (6.23)$$

$$\bar{S}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n S_i ; \quad (6.24)$$

$$\bar{\mu}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n \mu_i , \quad (6.25)$$

где  $h_i, t_i, S_i, \mu_i$  -  $i$ -ые значения высоты пика, времени удерживания, площади пика и ширины пика на половине высоты соответственно после исключения аномальных результатов наблюдений,

$n_1$  - количество результатов наблюдений, полученное на каждой поверочной смеси после исключения аномальных результатов наблюдения.

6.3.5. Определить значение средней концентрации контрольного вещества в каждом детекторе ( $\bar{C}$ ) по формуле: в случае регистрации сигнала в аналоговой форме

$$\bar{C} = \frac{G}{\bar{\mu}_1} , \quad (6.26)$$

где  $\bar{C}$  - в г/с;

$G$  - количество контрольного вещества, в г.

Количество контрольного вещества ( $G$ ) в граммах для жидких смесей определить по формуле:

$$G = 10^{-3} V_d \cdot C, \quad (6.27)$$

где  $V_d$  - объем дозы, в  $\text{см}^3$ ,

$C$  - концентрация контрольного вещества в пробе, в  $\text{мг}/\text{см}^3$

Количество пропана ( $G$ ) в граммах для газовых смесей определять по формуле:

$$G = \frac{101 \cdot P \cdot V_{г.г} \cdot M \cdot C_{г.г}}{R (t + 273,15)}, \quad (6.28)$$

где  $P$  - атмосферное давление, в Па;

$V_{г.г}$  - объем газовой дозы, в  $\text{см}^3$ ;

$M$  - молярная масса пропана, в г/моль,  $M = 44$  г/моль;

$C_{г.г}$  - концентрация пропана в смеси, в % об;

$R$  - газовая постоянная ( $8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{°C}}$ );

$t$  - температура окружающей среды, в  $\text{°C}$ .

6.3.5.6. Определить минимальное допустимое значение амплитуды выходного сигнала ( $A$ ) в максимуме хроматографического пика при средней концентрации контрольного вещества в детекторе ( $\bar{C}$ ) по формуле:

$$A = K \cdot \bar{C} \quad (6.29)$$

где  $A$  - в процентах шкалы прибора ЛКС4;

$K$  - коэффициент, нормируемый для каждого детектора по соответствующим контрольным веществам, в процентах шкалы прибора ЛКС4 в секунду на грамм.



6.3.5.7. Определить действительное значение амплитуды выходного сигнала ( $A_g$ ) в максимуме хроматографического пика при средней концентрации контрольного вещества в детекторе ( $\bar{C}$ ) по формуле:

$$A_g = \frac{M_i}{M_1} \cdot \bar{h}_i \quad (6.30)$$

где  $A_g$  - в процентах шкалы прибора ЛКС4;  
 $M_i$  - коэффициент деления (произведение цифровых значений соответствующих положений переключателей ДИАПАЗОНН и ДЕЛИТЕЛЬ) по п. 6.3.5.1;  
 $M_1$  - коэффициент деления по п. 6.3.4.1 - 6.3.4.3.

6.3.5.8. Действительное значение амплитуды выходного сигнала ( $A_g$ ) должно быть не менее минимального допустимого значения амплитуды выходного сигнала ( $A$ ).

6.3.5.9. Определить для каждого детектора по экспериментально полученным значениям  $A_g$ ,  $\bar{C}$  и рассчитать предел обнаружения по формуле:

$$C_{\text{min},p} = \frac{2\Delta X}{A_g} \cdot \bar{C}, \quad (6.31)$$

где  $\Delta X$  - в % по п. 6.3.4.5,

$C_{\text{min},p}$  - в г/с.

6.3.5.10. Определить относительное СКО высот пиков ( $\sigma_{h_i}$ ), площадей пиков ( $\sigma_{S_i}$ ), времен удерживания ( $\sigma_{t_i}$ ), при работе с каждым детектором по формуле:

$$\sigma_{h_i} = \frac{100}{h_i} \sqrt{\frac{\sum_i^{n_i} (h_i - h_{ij})^2}{n_i - 1}}; \quad (6.32)$$

$$\sigma_{S_i} = \frac{100}{S_i} \sqrt{\frac{\sum_i^{n_i} (S_i - S_{ij})^2}{n_i - 1}}; \quad (6.33)$$

$$\sigma_{t_i} = \frac{100}{\bar{t}_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_i} (\bar{t}_i - t_i)^2}{n_i - 1}}, \quad (6.34)$$

где  $\sigma_{h_i}$ ,  $\sigma_{S_i}$ ,  $\sigma_{t_i}$  — в%.

Полученные значения СКО должны быть не более:

для высот пиков с ДПИ и ДТИ	1%;
с ДЭЗ	5%;
для площадей пиков с ДПИ и ДТИ	3%;
с ДЭЗ	6%;
для времен удерживания с ДПИ и ДТИ	1%;
с ДЭЗ	1,5%.

6.3.6. Определение относительного СКО высот пиков, площадей пиков и времен удерживания в режиме программирования температуры с ДПИ и ДТИ.

6.3.6.1. Проверку произвести при следующих условиях:

насадочные металлические колонки (2шт) длиной 1м, заполненные хроматоном *N-AW-DMCS* (фракция 0,125-0,160мм) пропитанным 5% силикона *SE-30* ;

расход газа-носителя (для ДТИ-гелия, для ДПИ-азота) через колонки по  $(30 \pm 1) \text{ см}^3/\text{мин}$ ,

расход водорода для ДПИ  $(30 \pm 1) \text{ см}^3/\text{мин}$ ;

расход воздуха для ДПИ  $(300 \pm 10) \text{ см}^3/\text{мин}$ ;

температура начальной ступени термостата колонок  $140^\circ\text{C}$ ;

температура конечной ступени термостата колонок  $160^\circ\text{C}$ ;

выдержка времени на конечной ступени 2 мин;

скорость подъема температуры  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ ;

температура детекторов  $200^\circ\text{C}$ ;

температура испарителей  $200^\circ\text{C}$ ;

ток ДПИ 130-150мА (температура элементов 300-310 $^\circ\text{C}$ );

контрольная смесь - гексановый раствор додекана ( $C_{12}H_{26}$ ) и тетрадекана ( $C_{14}H_{30}$ ), концентрацией для ДПИ  $C_{12}H_{26}$  -  $0,8 \text{ мг/см}^3$ ,  
 $C_{14}H_{30}$  -  $1,28 \text{ мг/см}^3$ , для ДТП  $C_{12}H_{26}$  -  $20 \text{ мг/см}^3$ ,  
 $C_{14}H_{30}$  -  $32 \text{ мг/см}^3$ ;

гексановые растворы смеси (додекана и тетрадекана) готовятся в соответствии с "Методикой приготовления растворов контрольных жидких углеводородов" АМЖО.284.004Д;

ввод смеси осуществлять согласно п.6.3.5.1;

положение переключателей ДИАПАЗОНЫ и ДЕШИТЕЛЬ блока управления и усилителя установить согласно п.6.3.5.1.

Скорость диаграммной ленты прибора ЛКС4 -  $1800 \text{ мм/ч}$ .

6.3.6.2. Определение высот хроматографических пиков, времен удерживания и площадей пиков и исключение аномальных результатов наблюдений производить согласно пп.6.3.5.1, 6.3.5.3.

Перед проведением испытаний допускается провести несколько технологических анализов. Количество технологических анализов ограничивается прекращением нарастания следующих друг за другом пиков контрольных веществ, но должно быть не более десяти.

6.3.6.3. На вход хроматографа в режиме программирования температуры десять раз подать соответствующую поверочную смесь и определить средние арифметические значения высот пиков ( $\bar{h}_i$ ), времен удерживания ( $\bar{t}_i$ ), площадей пиков ( $\bar{S}_i$ ) контрольных веществ по формулам (6.22), (6.23), (6.24).

6.3.6.4. Определить относительное СКО выходных сигналов по формулам (6.32), (6.33), (6.34).

6.3.6.5. Полученные значения СКО должны быть не более:

для высот пиков с ДПИ и ДТП	4%
для площадей пиков с ДПИ и ДТП	6%
для времен удержания с ДПИ и ДТП	3%

6.3.7. Определение общего объема дозы дозатора проводится в соответствии с инструкцией "Измерение объема дозы дозатора, имеющего дополнительный внутренний объем и комплект сменных доз" (приложение I).

## 7. ОБОРМОЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. При положительных результатах периодической поверки на хроматограф выдается свидетельство о ведомственной поверке установленной формы.

7.2. Положительные результаты первичной поверки оформляются путем записи в выпускном аттестате (паспорте) приборостроительного или прибороремонтного предприятия результатов поверки, заверенной поверителем с нанесением поверительного клейма.

7.3. По результатам поверки составляется протокол, который направляется в территориальный орган Госстандарта.

7.4. Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящих методов и средств поверки, не допускают к выпуску из производства или ремонта, а находящийся в эксплуатации прибор запрещают к дальнейшему применению, в паспорте (выпускном аттестате) производят запись о непригодности хроматографа к эксплуатации, поверительное клеймо гасят.