

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель директора по
производственной метрологии
ФГУП «ВНИИМС»**



Н.В. Иванникова

" 2016 г.

ИНСТРУКЦИЯ

Хроматографы газовые промышленные РГС 5000

Методика поверки

с изменением № 1

Москва 2016 г.

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

Интервал между поверками - 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1.1 - Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Опробование:	6.2			
– определение уровня флюктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	6.2.1 – 6.2.2	Да	Да	Да ¹⁾
– определение предела детектирования	6.2.3	Да	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик:	6.3			
– определение, приведенного к верхнему пределу измерений СКО выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да ¹⁾
– определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы ²⁾ комплекса	6.3.2	Нет	Да	Да ¹⁾
– определение показателей точности результатов измерений	6.3.3	Нет	Нет	Да ³⁾

¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-2009.

²⁾ Время непрерывной работы допускается уменьшать при соответствующем обосновании.

³⁾ При наличии НД на методику измерений.

(Измененная редакция, Изм.№ 1).

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 2.1 - Средства поверки

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 пропан - гелий	ГСО 10544-2014	Объемная доля пропана 0,5 %. Предел допускаемой погрешности 0,05 %.
6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3	ГСО состава газовой смеси пропан - азот	ГСО 5895-91	Объемная доля пропана (0,15 - 0,30) %. Предел допускаемой погрешности 0,015 %.
-"-	ГСО состава газовой смеси азот - гелий	ГСО 5879-91	Объемная доля азота 200 млн ⁻¹ . Предел допускаемой погрешности 30 млн ⁻¹ .
-"-	ГСО состава газовой смеси водород - аргон	ГСО 10530-2014	Объемная доля водорода 1,0 %. Предел допускаемой погрешности 0,005 %.
-"-	ГСО состава газовой смеси водород - азот	ГСО 10532-2014	Объемная доля водорода (0,6 - 1,0) %. Предел допускаемой погрешности 0,03 %.
-"-	ГСО состава газовой смеси сероводород - азот	ГСО 4281-88	Объемная доля сероводорода 0,05 %. Предел допускаемой погрешности 0,002 %.
-"-	ГСО состава газовой смеси оксид углерода - азот	ГСО 10530-2014	Объемная доля оксида углерода (0,05 - 0,095) %. Предел допускаемой погрешности 0,002 %.
-"-	ГСО состава газовой смеси диоксид углерода - азот	ГСО 10241-2013	Объемная доля диоксида углерода (0,05 - 0,08) %. Предел допускаемой погрешности 0,04 %.
-"-	ГСО состава растворов метафос (паратион-метил) + гексан	ГСО 7888-2001	Массовая концентрация метафоса $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см ³ . Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 10\%$
-"-	Гептан	ГОСТ 25828-83	99,85 %
-"-	Октан	ТУ 6-09-661-76	Марка "ХЧ" (99,80 %)

(Измененная редакция, Изм. № 1)

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

Таблица 2.2 - Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1	ТУ25-04-1618-72	Диапазон (80-110) кПа
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ25.1607.054-85	
Термометр лабораторный ТЛ-4	ТУ25-2021.003-88	Диапазон (0 - 55) °C, цена деления 0,1 °C
Весы лабораторные рычажные	ГОСТ 24104-88	Кл. точн. высокий, предел взвешивания 200 г, цена деления 0,2 мг
Бюretка типа 1-2-100-0.2	ГОСТ 29252-91	Кл. точн. 2
Колбы мерные	ГОСТ 1770-74	Кл. точн. 2, вместимость 25, 50, 100, 500 мл
Пипетки	ГОСТ 29227-91	Кл. точн. 2, номинальная вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 мл
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293-74	99,995
Гелий газообразный марки А	ТУ 51-940-80	99,995 %
Аргон газообразный высший сорт	ГОСТ 10157-76	99,992 %
Водород технический	ГОСТ 3022-80	Марки А
Воздух класса загрязненности I	ГОСТ 17433-80	
Колонки газохроматографические* (стеклянные или металлические)		

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

2.3 Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены в соответствии с приказом Минпромторга России от 02.07.2015 г. № 1815; материалы и реактивы должны соответствовать требованиям, указанным в соответствующих сертификатах.
(Измененная редакция, Изм. № 1)

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 проверяемый 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 проверке 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 Источниками опасности хроматографа являются:

- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (0,4 МПа);
- внутренние поверхности терmostатов хроматографа комплекса, 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, °C	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 соблюдаются условия:

- температура окружающей среды в месте установки блока аналитического должна быть от 5 °C до 50 °C при относительной влажности до 95 % без конденсации влаги (группа В4 по ГОСТ Р 52931-2008);

(Измененная редакция, Изм. № 1)

- температура окружающей среды в месте установки персонального компьютера должна быть от 10 °C до 35 °C при относительной влажности до 75 % (группа В1 по ГОСТ Р 52931-2008);

- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на ±5 кПа.

5.3 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

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

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-2009 подготовительные работы проводят в соответствии с требованиями раздела о подготовке к проведению измерений МВИ.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности и номеров блоков формулару;
- исправность механизмов и крепежных соединений;
- четкость маркировки.

6.2 Опробование

6.2.1 Определение уровня флюктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детекторов проводится следующим образом.

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

Режим работы хроматографа задают согласно таблице 6.1. При проверке уровня шумов допускается задавать фильтрацию - 1 Гц.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-2009 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ.

Таблица 6.1 - Режимы поверки

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ПИД	Температура термостатов, °С: – колонок – детектора	80 ± 30 120 ± 30
	Расход газа-носителя, мл/мин	25 ± 10
ДТП	Температура термостатов, °С: – колонок	80 ± 30
	Расход газа-носителя, мл/мин	25 ± 10

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ПФД	Температура термостатов, °С: – колонок – детектора	80 ± 30 120 ± 30
	Расход газа-носителя, мл/мин	20 ± 10

Примечание - Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газоносителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов.

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

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

Значения уровня флюктуационных шумов, Δ'_x нулевого сигнала детекторов: ПИД, ПФД (в амперах) и детектора ДТП (в вольтах) определяют по формуле

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

где Δ_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. Колебания, 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 (для ПИД и ПФД), В/В (для ДТП).

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

Дрейф нулевого сигнала определяют следующим образом.

В течение 1 ч снимают хроматограмму без ввода контрольной смеси.

Дрейф нулевого сигнала за 1 ч определяется по формуле:

$$\delta_y = \frac{|x_0 - x_t|}{K_{np}} \cdot \frac{60}{t}$$

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

t – мин - время измерения.

Примечание.

1 Проверку дрейфа нулевого сигнала допускается совмещать с проверкой уровня флюктуационных шумов.

6.2.4 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный раствор (см. таблицу 6.2). Объем вводимой жидкой пробы (0,1 - 5) мкл, объем газовой - (0,125 – 2,0) мл.

Режимы поверки - в соответствии с таблицей 6.1.

Определение предела детектирования допускается совмещать с определением СКО.
Таблица 6.2 - Контрольные смеси

Детектор	Контрольная смесь, концентрация
ПИД ДТП (для газа-носителя гелия)	Гептан в октане,(0,5 – 1,0) мг/мл Пропан в гелии (азоте), (0,1 – 3,3) об. % Азот в гелии (0,01 – 3,3) об. %
ДТП (для газа носителя аргона)	Водород в аргоне (азоте), (0,01 – 1) об. %
ПФД	Сероводород в азоте, (0,002 – 0,05) об. % Метафос в гексане $1 \cdot 10^{-2}$ мг/см ³

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Пределы детектирования детекторов C_{\min} , г/с, (кроме ДТП) рассчитываются по формуле

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

для ДТП в г/см³ - по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{ен}}},$$

где G – масса контрольного компонента, г

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

$V_{\text{ен}}$ – расход газа-носителя, см³/с.

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

$$G_{\text{жк}} = V_{\text{жк}} \cdot C_{\text{н}},$$

где $V_{\text{жк}}$ – объем контрольной смеси, см³;

$C_{\text{н}}$ – массовая концентрация контрольного компонента, г/см³.

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

$$G_e = V_e \cdot \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_e}{R(t + 273)}$$

где V_e – объем газовой пробы, мл;

P – атмосферное давление, Па;

M – молекулярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль, для сероводорода

$M = 34$ г/моль, для водорода 2 г/моль, для азота 28 г/моль;

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание серы в сероводороде ($C_0 = 0,941$). В остальных случаях коэффициент принимается равным единице;

C_e – объемная доля контрольного компонента в газовой смеси, %;

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

t – температура окружающей среды, °С.

Пределы детектирования детекторов должны быть не более:

с ДТП	– $1 \cdot 10^{-9}$ гС/см ³ ;
с ПИД	– $1 \cdot 10^{-12}$ гС/с;
с ПФД-S	– $2 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Приведенное к верхнему пределу измерений значение СКО выходного сигнала определяют при условиях, указанных в таблице 6.1. Проверку допускается совмещать с определением предела детектирования.

Значение СКО выходного сигнала определяют для концентрации контрольных компонентов (C).

В хроматограф вводят пробу 5-10 раз. Определяют значения выходного сигнала (C_i), находятся их средние арифметические значения (C).

Значения СКО, % определяют по формуле

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

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

Значения СКО должны находиться в пределах:

ПИД	- 1 %;
ПФД-S	- 1 %;
ДТП	- 3 %.

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 средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала – $X(C, S)$. Контрольную смесь вводят не менее пяти (n) раз.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров $X_t(C, S)$.

Изменение выходного сигнала δ_t , %, за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле

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

Изменения выходных сигналов δ , за 48 ч непрерывной работы хроматографа должно находиться в пределах 4%.

8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

8.2 Положительные результаты поверки хроматографов оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

8.3 Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящий методики, к эксплуатации не допускаются. Хроматографы изымаются из обращения. Свидетельство о поверке изымают и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

8.4 После ремонта хроматографы подвергают поверке.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"

Ш.Р. Фаткудинова

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

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 $10 \text{ мг}/\text{см}^3$. Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 5 настоящего стандарта.

A.1 Процедура приготовления растворов

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

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

где m_i – масса контрольного вещества, мг;

V – объем приготовленного раствора, см^3 .

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

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

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

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

A.1.6 Вычисляют массу контрольного вещества (m) в мг

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

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

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

A.1.9 Растворы с содержанием контрольного вещества от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формуле

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_{n-1}}{100}, \quad (\text{A.3})$$

где n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией C_0 .

V_{n-1} – аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_{n-1} , мг/см³.

A.1.10 Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора (V_{n-1}), исходя из заданного значения концентрации контрольного вещества (C_n) и концентрации разбавляемого раствора (C_{n-1}).

A.1.11 В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см³ и тщательно перемешивают.

A.2 Хранение контрольных растворов

Контрольные растворы хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 °С до 8 °С.

Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней, смеси меньших концентраций хранению не подлежат.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (рекомендуемое)

Форма протокола поверки

Протокол № _____ поверки хроматографа, принадлежащего _____
наименование организации

Тип хроматографа _____ Заводской номер _____

Детектор

Изготовитель — **Год изготовления**

Порядковый номер по системе нумерации изготовителя _____

Наименование и номера блоков

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха К (°С)
 - атмосферное давление кПа
 - относительная влажность %
 - напряжение питания В

1. Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	по НД	действительное	по НД	действительное

2 Определение предела детектирования

Детектор	Среднее значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по НД	действительное

3 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

4 Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы.

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по НД			Действительное значение		
	tti	hti	Sti	tt	ht	St	δt,t	δt,h	δt,S	δt,t	δt,h	δt,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.