

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ФБУ «Марийский ЦСМ»

А. Н. Бодров

«16» октября 2020 г.



**ХРОМАТОГРАФЫ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ**

**«КРИСТАЛЛЮКС-4000М»**

Методика поверки

МКУБ.415338.001 МП

(3 редакция)

г. Йошкар-Ола

2020 г.

## ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей методике применены следующие сокращения:

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПИД-пч – пламенно-ионизационный детектор с повышенной чувствительностью;

ЭЗД – электрозахватный детектор;

микро-ЭЗД – электрозахватный детектор микрообъемный;

ПФД – пламенно-фотометрической детектор;

ДТП – детектор по теплопроводности;

микро-ДТП – детектор по теплопроводности микрообъемный;

ТХД – термохимический детектор;

ТИД – термоионный детектор;

ФИД – фотоионизационный детектор;

ГИД – гелиевый ионизационный детектор;

МСД – масс-спектрометрический детектор

СИ – средства измерений

СО – стандартный образец;

НД – нормативный документ;

ТУ – технические условия.

Настоящая методика распространяется на хроматографы аналитические газовые «Кристаллюкс-4000М» ТУ 9443-003-41390585-2010 (далее – хроматографы) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

## 1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер подраздела, пункта методики	Обязательность проведения операции		
		при выпуске из производства	при выпуске из ремонта	при периодической поверке
Внешний осмотр	7.1	Да	Да	Да
Подтверждение соответствия программного обеспечения	7.2	Да	Да	Да
Опробование:	7.3	Да	Да	Да
- определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	7.3.1	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение дрейфа нулевого сигнала	7.3.2	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение предела детектирования	7.3.3	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
Определение метрологических характеристик:	7.4	Да	Да	Да
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	7.4.1	Да	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение относительного изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа	7.4.2	Нет	Да	Да <sup>1)</sup>
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	7.4.3	Нет	Нет	Да <sup>2)</sup>
<sup>1)</sup> При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке. <sup>2)</sup> При наличии НД на методику измерений.				

Допускается периодическая поверка хроматографов с меньшим числом детекторов, чем в комплекте поставки хроматографов, на основании письменного заявления владельца СИ, с соответствующей записью в свидетельстве о поверке.

Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, поверка прекращается.

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 2 – Средства поверки

Наименование	Техническая характеристика
Весы	Наибольший предел взвешивания 200 г. Класс точности высокий (II).
Шприц «Hamilton»	Объем дозирования $1 \cdot 10^{-3}$ см <sup>3</sup> , СКО 2 %
Шприц «Hamilton»	Диапазон объема дозирования от 0,2 до 1 см <sup>3</sup> , СКО 1 %
СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N <sub>2</sub> -Ю-1) ГСО 10506-2014	Объемная доля пропана от 0,19 до 3,3 %
СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1) ГСО 10510-2014	Объемная доля пропана от 0,19 до 3,3 %
СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-1) ГСО 10531-2014	Объемная доля водорода от 0,1 до 1,0 %
СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1) ГСО 10510-2014	Объемная доля метана от 0,004 до 0,006 %
СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2) ГСО 10538-2014	Массовая концентрация сероводорода от 10 до 300 мг/м <sup>3</sup>
СО состава бензола ГСО 7141-95	Массовая доля основного вещества не менее 99,92 %
Гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828-83	Массовая доля основного вещества не менее 99,85 %
СО состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана) ГСО 8890-2007	Массовая доля основного вещества не менее 99,1 %
СО состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане ГСО 11056-2018	Массовая концентрация метилпаратиона от 9,5 до 10,5 мг/дм <sup>3</sup>
СО состава пестицида фенитротиона ГСО 7415-97	Массовая доля основного вещества не менее 98,3 %
СО состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008	Массовая доля основного вещества не менее 99,2 %
Гексан, х.ч. ТУ 2631-158-44493179-13	Массовая доля основного вещества не менее 99,0 %
Октан, х.ч. ТУ 6-09-661-76	Массовая доля основного вещества не менее 99,3 %
Изооктан, х.ч. ТУ 6-09-921-76	Массовая доля основного вещества не менее 99,5 %
Примечание – Допускается использование других химически чистых веществ, для которых нормируются метрологические характеристики в соответствии с нормативными документами изготовителя (при условии наличия аналогов, находящихся в Реестре утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации или выпускаемых по межгосударственным стандартам).	

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1	Диапазон измерений (80–106) кПа, ПГ ±0,2 кПа
Прибор комбинированный Testo-608-N1	Диапазон измерений: - относительной влажности воздуха (15–85) %, ПГ ±3 %; - температуры воздуха (0–50) °С, ПГ ±0,5 °С
Бюретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 29251-91	Класс точности 2, вместимость 100 см <sup>3</sup>
Колбы мерные по ГОСТ 1770-74	Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100, 500 см <sup>3</sup>
Пипетки по ГОСТ 29227-91	Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 см <sup>3</sup>
Азот особой чистоты, 1 сорт по ГОСТ 9293-74	Объемная доля основного вещества не менее 99,999 %
Гелий газообразный, марка А по ТУ 0271-135-31323949-2005	Объемная доля основного вещества не менее 99,995 %
Гелий газообразный высокой чистоты, марка 6.0 по ТУ 0271-001-45905715-2016	Объемная доля основного вещества не менее 99,9999 %
Аргон газообразный, высший сорт по ГОСТ 10157-2016	Объемная доля основного вещества не менее 99,993 %
Водород технический, марка А по ГОСТ 3022-80	Объемная доля основного вещества не менее 99,99 %
Воздух по ГОСТ 17433-80	Класс загрязненности I
Оксид алюминия активный, марка АОА-1	Фракция от 0,25 до 0,50 мм
Хроматон N-AW-DMCS	Фракция от 0,125 до 0,160 мм
Молекулярные сита СаА (5А)	Фракция от 0,2 до 0,4 мм
Жидкая фаза SE-30	-
Колонки газохроматографические (стеклянные или металлические)	Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм
Колонки капиллярные типа ZB-5ms (5% фенил-, 95% диметилполисилоксан)	30 м×0,25 мм×0,25 мкм

2.3 Допускается использовать другие средства поверки, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей методике поверки.

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник юридического лица или индивидуального предпринимателя, аккредитованного на право выполнения работ по поверке средств измерений, проводящий поверку в порядке, установленном действующими нормативными документами в области обеспечения единства средств измерений.

Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на поверяемый хроматограф.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении поверки должны быть соблюдены требования ГОСТ 12.2.003-2014, ГОСТ 12.2007.0-75, а также требования раздела 8 «Указания мер безопасности» эксплуатационной документации МКУБ.415338.001 РЭ.

### 5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С;
- относительная влажность окружающего воздуха от 30 до 80 %;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на ±5 кПа;
- напряжение переменного тока (220±22) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, выбросы и кратковременные пропадания напряжения сети, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

### 6 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

Перед проведением поверки хроматограф (при необходимости) подвергают техническому обслуживанию и проверке на герметичность согласно руководству по эксплуатации МКУБ.415338.001 РЭ. После технического обслуживания хроматограф выдерживается при максимальных режимах работы не менее 8 ч.

Перед проведением поверки готовят контрольные смеси (инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложение Б) и хроматографические колонки в соответствии с руководством по эксплуатации МКУБ.415338.001 РЭ (НД на методику измерений).

### 7 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

#### 7.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра устанавливают соответствие хроматографа комплекту поставки, а также проверяют четкость маркировки, исправность механизмов и крепежных деталей, отсутствие механических повреждений корпуса, крышек, лицевых панелей, регулировочных и соединительных элементов и устройств, затрудняющих работу или поверку хроматографа.

#### 7.2 Подтверждение соответствия программного обеспечения

Идентифицируют используемое программное обеспечение по хэш-коду метрологически значимых файлов, рассчитанное по алгоритму MD5. MD5 код (хэш-код) должен соответствовать значению указанному в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	NetChromProc.dll
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.2.1.1
Цифровой идентификатор ПО	da232b2b979bb908fab85b6925117688
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	MD-5

### 7.3 Опробование

Порядок включения, задание режимов и соответствующие переключения органов управления хроматографа проводят в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации.

Хроматограф включают и после стабилизации режима работы определяют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования.

7.3.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала проводят с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям эксплуатационной документации.

Для проверки подключают к поверяемому детектору насадочную колонку длиной до 0,5 м с алюмогелем с фракцией от 0,25 до 0,50 мм, кондиционированную в течение 8 ч при температуре плюс 300 °С. На неиспользуемые детекторы устанавливают заглушки. Хроматограф включают в сеть и устанавливают режим проверки в соответствии с таблицей 5. При этом в окне «Запуск метода» в главном меню нажимают кнопку «Режим», а в выпадающем меню включают режим «Проверка».

Подключение колонок, включение хроматографа, задание режимов выполняют согласно требованиям МКУБ.415338.001 РЭ, в т.ч. и его части, соответствующей поверяемому детектору.

Таблица 5 – Значение параметров

Наименование параметров режима хроматографа	Значение параметра для детектора							
	ПИД, ПИД-пч	ЭЗД, микро-ЭЗД	ПФД	ТИД	ДТП, микро-ДТП	ТХД	ФИД	ГИД
Температура испарителя, °С	150	250	250	250	60	50	100	100
Температура колонки, °С	60	200	200	200	60	50	60	60
Температура детектора, °С	150	210	210	270	60	50	80	100
Тип газа-носителя	Азот	Азот	Азот	Азот	Гелий	Гелий	Азот	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30	20	30	30	20	30	20	30
Расход газа на поддув, см <sup>3</sup> /мин	-	-	-	20	20(*)	-	10	60
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30	-	35	10	-	-	-	-
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	250	-	45	180	-	10	-	-

Примечание - Режим анализа (температуру колонки, детектора, расход газа-носителя, водорода, воздуха и др.) подбираются оптимальным для данного типа детектора по максимальному соотношению сигнал/шум.  
\* Расход через сравнительную камеру ДТП.

Через 2 ч (время выхода на режим) после задания соответствующего режима в течение не менее 10 мин для каждого детектора проводят запись шумов на хроматограмму (допускается задавать фильтрацию – 1 Гц).

Уровень флуктуационных шумов и предел детектирования ДТП и микро-ДТП определяют при токе (75±10) мА (газ-носитель гелий), ТХД - (300±10) мА (газ-носитель гелий).

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала микро-ДТП осуществляют на газе-носителе гелий газообразный, марка 6.0.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала  $\Delta'_x$ , А, (ПИД, ПИД-пч, ТИД, ФИД, ПФД, ЭЗД, микро-ЭЗД, ГИД) и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала  $\Delta'_x$ , В, (ДТП, микро-ДТП, ТХД) определяют по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (1)$$

где  $\Delta_x$  – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала 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, В;

$K_{np}$  – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала:

- для ПИД, ПИД-пч, ТИД, ФИД  $K_{np} = 4 \cdot 10^9$  В/А;

- для ПФД	$K_{np} = 1 \cdot 10^8 \text{ В/А};$
- для ЭЗД, микро-ЭЗД	$K_{np} = 3,125 \cdot 10^9 \text{ В/А};$
- для ГИД	$K_{np} = 1 \cdot 10^8 \text{ В/А};$
- для ДТП, микро-ДТП	$K_{np} = 500 \text{ В/В};$
- для ТХД	$K_{np} = 114 \text{ В/В}.$

Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений:

ПИД	$2 \cdot 10^{-14} \text{ А};$
ПИД-пч	$1 \cdot 10^{-14} \text{ А};$
ЭЗД	$5 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
микро-ЭЗД	$1 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ПФД	$1 \cdot 10^{-11} \text{ А};$
ДТП	$1 \cdot 10^{-7} \text{ В};$
микро-ДТП	$7 \cdot 10^{-8} \text{ В};$
ТХД	$5 \cdot 10^{-6} \text{ В};$
ТИД	$1 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ФИД	$1 \cdot 10^{-13} \text{ А};$
ГИД	$1 \cdot 10^{-12} \text{ А}.$

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

Дрейф нулевого сигнала  $\Delta'_y$  определяют следующим образом.

В течение 1 ч регистрируют хроматограмму без ввода пробы. Допускается измерение в течении 30 мин с последующим умножением полученного значения на два.

Значение дрейфа нулевого сигнала ПИД, ПИД-пч, ТИД, ФИД, ПФД, ЭЗД, микро-ЭЗД, ДТП, микро-ДТП, ТХД, ГИД определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (2)$$

где  $\Delta_y$  – смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, В.

Полученные значения дрейфа нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений:

ПИД, ПИД-пч	$4 \cdot 10^{-13} \text{ А/ч};$
ЭЗД, микро-ЭЗД	$4 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$
ПФД	$2 \cdot 10^{-10} \text{ А/ч};$
ДТП, микро-ДТП	$1 \cdot 10^{-5} \text{ В/ч};$
ТХД	$1 \cdot 10^{-4} \text{ В/ч};$
ТИД	$5 \cdot 10^{-12} \text{ А/ч};$
ФИД	$1 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч};$
ГИД	$1 \cdot 10^{-10} \text{ А/ч}.$

7.3.3 Предел детектирования хроматографа определяют с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям части 2 МКУБ.415338.001 РЭ. Для проверки подключают насадочную колонку с SE-30, кондиционированную в течение не менее 8 ч при температуре 220 °С (возможно подключение и других колонок, разделяющих контрольные вещества). На неиспользуемые детекторы устанавливают заглушки. Задают режим поверки в соответствии с таблицей 6 и учетом примечания таблицы 5.



Таблица 6 – Значения параметров и контрольные образцы

Наименование параметров режима хроматографа	Значение параметра для детектора							
	ПВД, ПВД-пч	ЭЗД, микро-ЭЗД	ПФД	ТИД	ДТП, микро-ДТП	ТХД	ФИД	ГИД
Температура испарителя, °С	150	250	250	250	60	50	100	100
Температура колонки, °С	60	200	200	200	60	50	60	60
Температура детектора, °С	150	210	210	270	60	50	80	100
Тип газа-носителя	Азот	Азот	Азот или гелий	Азот	Гелий	Гелий	Азот	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30	20	60	30	20	30	20	30
Расход газа на поддув, см <sup>3</sup> /мин	-	-	-	-	20*	-	-	60
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30	-	35	10	-	-	-	-
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	250	-	45	180	-	10	-	-
Контрольное вещество/растворитель	C <sub>7</sub> /C <sub>8</sub>	лин-дан/C <sub>6</sub>	мета-фос или фенит-ротион/C <sub>6</sub>	мета-фос или фенит-ротион/C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> /C <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	бензол/C <sub>8</sub>	метан/He
Концентрация контрольного вещества (C <sub>н</sub> )	1·10 <sup>-3</sup> г/см <sup>3</sup>	5·10 <sup>-7</sup> г/см <sup>3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> г/см <sup>3</sup>	1·10 <sup>-5</sup> г/см <sup>3</sup>	1·10 <sup>-3</sup> г/см <sup>3</sup>	0,1-1,0 %	1·10 <sup>-4</sup> г/см <sup>3</sup>	0,005 %
Объем пробы (V <sub>р</sub> ), см <sup>3</sup>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,125	0,001	5

Примечание – Контрольные смеси линдана (γ-ГХЦГ), метафоса или фенитротиона в гексане (C<sub>6</sub>), гептана (C<sub>7</sub>) и бензола в октане (C<sub>8</sub>) готовят в соответствии с указаниями приложения А. Допускается определять предел детектирования ПВД, ПВД-пч, ДТП, микро-ДТП по смеси пропана в гелии (азоте), объемной долей пропана (0,19–3,3) %, объем пробы от 0,5 до 5,0 см<sup>3</sup>. Допускается определять предел детектирования ПФД по смеси сероводорода в гелии (азоте), массовая концентрация сероводорода (10–300) мг/м<sup>3</sup>, объем пробы от 0,2 до 1,0 см<sup>3</sup>.

\* Расход через сравнительную камеру ДТП.

Через 2 ч после задания режима вводят в хроматограф пять или более раз контрольную смесь, соответствующую проверяемому детектору. Ввод смеси выполняют, сохраняя объем пробы, темп ввода, время нахождения иглы в испарителе и др. Жидкие смеси вводят при помощи микрошприца, газовые – при помощи крана-дозатора или шприца. При наличии в составе хроматографа автоматического дозатора, ввод пробы осуществляют с его помощью. Предел детектирования ПФД определяют либо по сере, либо по фосфору, в зависимости от комплектации хроматографа.

Предел детектирования  $C_{\min}$ , г/с, (кроме ДТП, микро-ДТП, ТХД) рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{\bar{S}}, \quad (3)$$

для ДТП, микро-ДТП и ТХД, г/мл, – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{\bar{S} V_{\text{зи}}}, \quad (4)$$

где  $G$  – масса контрольного вещества, г;

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

$V_{\text{зи}}$  – расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/с.

Массу контрольного вещества при использовании раствора  $G_{\text{жс}}$  определяют по формуле

$$G_{\text{жс}} = V_{\text{жс}} C_{\text{н}} K, \quad (5)$$

где  $V_{ж}$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;

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

$K$  – коэффициент, учитывающий содержание углерода в углеводородах, фосфора и серы в химических соединениях при поверке ПИД, ПИД-пч, ГИД, ТИД, ПФД:

-для ПИД, ПИД-пч (контрольная смесь гептан в октане)	$K=0,84$ ;
-для ПИД, ПИД-пч (контрольная смесь пропан в гелии или азоте)	$K=0,82$ ;
-для ГИД (контрольная смесь метан в гелии)	$K=0,75$ ;
-для ТИД, ПФД по фосфору (контрольная смесь метафос в гексане)	$K=0,118$ ;
-для ТИД, ПФД по фосфору (контрольная смесь фенитротрион в гексане)	$K=0,112$ ;
-для ПФД по сере (контрольная смесь метафос в гексане)	$K=0,122$ ;
-для ПФД по сере (контрольная смесь фенитротрион в гексане)	$K=0,115$ ;
-для ПФД по сере (контрольная смесь сероводорода в гелии или азоте)	$K=0,941$ .

В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

При использовании газовой пробы массу контрольного вещества  $G_z$  определяют по формуле

$$G_z = V_z \frac{0,01P M C_z}{R(t + 273)} K, \quad (6)$$

где  $V_z$  – объем газовой пробы, мл;

$P$  – атмосферное давление, Па;

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

для метана  $M = 16$  г/моль,

для водорода  $M = 2$  г/моль,

для сероводорода  $M = 34$  г/моль);

$C_z$  – объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

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

$t$  – температура окружающей среды, °С.

Для сероводорода  $C_z$  определяют по формуле

$$C_z = \frac{C_{H_2S}}{\rho} 10^{-4}, \quad (7)$$

где  $C_{H_2S}$  – концентрация сероводорода в газовой смеси, мг/м<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность сероводорода,  $\rho = 1,42$  кг/м<sup>3</sup>

Допускается проводить определение флуктуационных шумов, предела детектирования и относительного СКО при установленной в хроматограф капиллярной колонке. Предел детектирования рассчитывается с учетом коэффициента деления пробы (отношение расхода сброса пробы к расходу газа через колонку), значение которого подставляется в знаменатель формул 3 и 4.

Полученные значения предела детектирования должны быть не более:

ПИД  $2,0 \cdot 10^{-12}$  г/с по углероду в углеводородах;

ПИД-пч  $1,1 \cdot 10^{-12}$  г/с по углероду в углеводородах;

ЭЗД  $1,7 \cdot 10^{-14}$  г/с по линдану;

микро-ЭЗД  $3,9 \cdot 10^{-15}$  г/с по линдану;

ПФД  $1,0 \cdot 10^{-13}$  г/с по фосфору в метафосе (фенитротрионе и др.);

ПФД  $8,0 \cdot 10^{-13}$  г/с по сере в серосодержащих соединениях;

ДТП  $8,0 \cdot 10^{-10}$  г/мл по углеводородам;

микро-ДТП  $3,5 \cdot 10^{-10}$  г/мл по углеводородам;

ТХД	$2,0 \cdot 10^{-10}$ г/мл по водороду;
ТИД	$1,5 \cdot 10^{-14}$ г/с по фосфору в метафосе (фенилтионе и др.);
ФИД	$5,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по бензолу;
ГИД	$3,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по углероду в метане.

7.3.4 Отношение сигнал/шум МСД определяют при режимах согласно таблице 7 с капиллярной колонкой типа ZB-5ms длиной (25-30) м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки фазы 0,25 мкм, при вводе 0,001 см<sup>3</sup> гексахлорбензола в изооктане с массовой концентрацией  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. Для МСД используют газ-носитель гелий газообразный, марка 6.0.

Таблица 7 – Значения параметров для МСД

Наименование параметра	Значение параметра
Температура испарителя	250 °С
Температура термостата колонки в режиме программирования	50 °С выдержка 1мин нагрев со скоростью 10-30 °С/мин в диапазоне (50-250) °С
Температура интерфейса хроматограф - МСД	250 °С
Температура ионного источника МСД	220 °С
Расход газа-носителя (гелия) через колонку	1 мл/мин
Режим ввода пробы	«без деления потока»
Режим ионизации	«электронный удар»
Интервал сканирования	От 200 до 300 а.е.м.
Время сканирования	0,2 с
Ток эмиссии	350 мкА (70 мкА для МСД «Маэстро»)
Производительность турбомолекулярного насоса, не менее	70 дм <sup>3</sup> /с

Значение отношения сигнал/шум для МСД «M7-80EI» в режиме «corrected signal/RMS noise» должно быть не менее 500:1. Значение отношения сигнал/шум для МСД «Маэстро» в режиме «SNR(RMS)» должно быть не менее 1500:1.

#### 7.4 Определение метрологических характеристик

7.4.1 Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала хроматографа определяют с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям части 2 МКУБ.415338.001 РЭ. Допускается одновременно выполнять с определением предела детектирования. Задают режим поверки в соответствии с таблицами 5-7.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания  $t$ , высоты  $h$ , и площади пика  $S$ .

Через 2 ч после задания режима вводят в хроматограф пять или более раз контрольную смесь, соответствующую поверяемому детектору. Определяют значения выходного сигнала  $(t_i, h_i, S_i)$ , находят их средние арифметические значения  $(\bar{t}, \bar{h}, \bar{S})$ .

Значение относительного СКО  $\sigma_t, \sigma_h, \sigma_s, \%$ , определяют по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (9)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (10)$$

где  $n$  – число результатов измерений, полученное после исключения выбросов (по ГОСТ ИСО 5725-2-2002).

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (высота, площадь и время удерживания пика) при ручном вводе пробы должны быть не более:

ПВД, ПВД-пч, ДТД, микро-ДТД, ТХД	2 %;
ЭЗД, микро-ЭЗД, ТИД, ПФД, ФИД, ГИД	4 %;
МСД	6 %.

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (площадь пика) при автоматическом вводе пробы должны быть не более:

ПВД, ПВД-пч, ДТД, микро-ДТД, ЭЗД, микро-ЭЗД	1 %;
ТХД, ТИД, ПФД	2 %;
ФИД, ГИД	4 %;
МСД	6 %.

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (время удерживания пика) при автоматическом вводе пробы должны быть не более:

ПВД, ПВД-пч, ДТД, микро-ДТД, ЭЗД, микро-ЭЗД	0,1 %;
ТХД, ТИД, ПФД	0,2 %;
ФИД, ГИД, МСД	0,4 %.

7.4.2 Определение относительного изменения выходного сигнала хроматографа за 8 ч непрерывной работы при фиксированной концентрации контрольного вещества определяют следующим образом. Проводят операции по 7.4.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала –  $\bar{X}(t, \bar{h}, \bar{S})$ . Через 8 часов непрерывной работы снова проводят измерения по 7.4.1 и определяют средние арифметические значения параметров  $\bar{X}_i(t_i, \bar{h}_i, \bar{S}_i)$ .

Относительное изменение параметров выходного сигнала (времени удерживания, высоты, и площади пика)  $\delta_i$ , %, за 8 ч непрерывной работы определяют по формуле

$$\delta_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{\bar{X}} 100, \quad (11)$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала  $\delta_i$ , должны быть не более:

ПВД, ПВД-пч, ДТД, микро-ДТД	±5 %;
ТХД, ЭЗД, микро-ЭЗД, ТИД, ПФД, ФИД, ГИД, МСД	±10 %.

7.4.3 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, аттестованные в установленном порядке, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в НД на методики измерений.

## 8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

8.1 Результаты поверки оформляются протоколом, форма которого приведена в Приложении В.

8.2 Положительные результаты поверки оформляются в соответствии с действующими на момент поверки нормативными правовыми актами. При положительных результатах первичной поверки в паспорт (формуляр) СИ вносят запись о проведенной поверке, заверяя подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки.

8.3 Отрицательные результаты поверки оформляются в соответствии с действующими на момент поверки нормативными правовыми актами.

Приложение А  
(рекомендуемое)

**Операции поверки, режимы и средства поверки при специальных анализах**

Специальными являются анализы, при проведении которых применяется газовая схема хроматографа, собранная на предприятии-изготовителе и предназначенная для конкретного анализа в соответствии с нормативной документацией (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, методик измерения и др.).

К специальным анализам относятся:

1) анализ многокомпонентных смесей, который проводится при одновременном вводе пробы (последовательно или параллельно) в две и более хроматографические колонки (при необходимости разделения компонентов пробы на нескольких хроматографических колонках предусмотрено их переключение);

2) анализ методом реакционной хроматографии, который проводится при преобразовании веществ, разделенных хроматографической колонкой, каталитическим реактором (метанатором).

**А.1 Опробование**

А.1.1 Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала хроматографов, предназначенных для специальных анализов, определяют по формулам 1 и 2 настоящей методики (п. 7.3.1 и 7.3.2).

А.1.2 В протокол поверки хроматографа вносится уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала детектора ПИД с метанатором, работающим при пониженной температуре.

А.1.3 Для определения предела детектирования ПИД с метанатором вводится проба в соответствии с данными, указанными в таблице А.1. Максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала  $\Delta X$ , В определяется при рабочей температуре метанатора. Предел детектирования  $C_{\min}$ , %, рассчитывается по формуле

$$C_{\min} = \frac{2C_i \Delta X}{hi}, \quad (\text{А.1})$$

где  $C_i$  – концентрация (объемная доля)  $i$ -го компонента в пробе, %;

$hi$  – средняя высота пика  $i$ -го компонента на хроматограмме, В.

Предел детектирования детектора ПИД с метанатором должен быть не более  $1 \cdot 10^{-4}$  % (объемная доля) по оксиду или диоксиду углерода.

В протокол поверки хроматографа вносится значение предела детектирования детектора ПИД с метанатором, при рабочей температуре и значение рабочей температуры метанатора.

**А.2 Определение метрологических характеристик**

А.2.1 Относительное СКО выходного сигнала и изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа определяют в соответствии с подразделами 7.4.1 и 7.4.2 настоящей методики поверки.

А.2.2 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений, определяется согласно п. 7.4.3 настоящей методики поверки.

**А.3 Режимы работы хроматографа при проведении поверки**

А.3.1 Режимы работы хроматографа при проведении поверки и дополнительные средства поверки приведены в таблице А.1.

А.3.2 Режимы работы хроматографа при программировании температуры термостата колонок (в случае его использования) приведены в таблице А.2.

Таблица А.1 – Дополнительные средства поверки и значения параметров режима работы хроматографов для специальных анализов

Детектор	Проба, концентрация,* газ-носитель, расход	Наполнение колонки.** Температура колонки, детектора, испарителя (метанатора)***
ПИД (с метанатором)	ГСО 10541-2014 СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2) (объемная доля оксида углерода в аргоне (азоте) от 0,01 до 0,1%). Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см <sup>3</sup> /мин	Молекулярное сито СаА, NaХ Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С метанатора от 310 до 350 С (100°С)
ПИД (с метанатором)	ГСО 10541-2014 СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2) (объемная доля диоксида углерода в аргоне (азоте) от 0,01 до 0,1%). Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см <sup>3</sup> /мин	HayeSep (Porapak) Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С метанатора от 310 до 350 С (100°С)
ПИД	ГСО 10362-2013 СО состава искусственной газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-16) (объемная доля пропана в азоте (гелии) от 0,1 до 10%). Газ-носитель аргон (азот, гелий, водород) (25±10) см <sup>3</sup> /мин	HayeSep (Porapak) Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С
ДТП	ГСО 10541-2014 СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2) (объемная доля водорода в аргоне от 0,01 до 10%). Газ-носитель аргон (25±10) см <sup>3</sup> /мин	Молекулярное сито СаА, NaХ Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С
ДТП	ГСО 10362-2013 СО состава искусственной газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-16) (объемная доля азота в метане (гелии) от 0,01 до 10%). Газ-носитель гелий (водород) (25±10) см <sup>3</sup> /мин	Молекулярное сито СаА, NaХ Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С
ДТП, ПИД	ГСО 10362-2013 СО состава искусственной газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-16) (объемная доля пропана, гексана в азоте (гелии) от 0,1 до 10,0%). Газ-носитель гелий (водород) (25±10) см <sup>3</sup> /мин	HayeSep (Porapak) Температура: колонки (60±20) °С детектора (180±20) °С

\*Поверку хроматографов, предназначенных для специальных анализов, допускается проводить по указанным в таблице А.1 компонентам. Допускается использовать другие средства поверки, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в таблице А.1. При этом, диапазон концентраций компонентов должен соответствовать диапазону, указанному в таблице А.1.

\*\* Колонки насадочные металлические или стеклянные длиной (1-3) м, внутренним диаметром (2-3) мм. Допускается применение хроматографических колонок, поставляемых

предприятием-изготовителем с хроматографом, обеспечивающих требуемое разделение поверочных смесей. Хроматографические колонки должны иметь паспорт с обязательным приложением хроматограммы снятой на данной колонке. Допускается проводить поверку на капиллярных колонках с учетом коэффициента деления пробы при расчете предела детектирования.

\*\*\*Указаны рабочая температура метанатора и температура метанатора при определении уровня флуктуационных шумов (в скобках).

Таблица А.2 – Режимы работы хроматографа при программировании температуры термостата колонок

Наименование параметра	Значение параметра
Температура первой изотермы термостата колонок	(60±20) °С
Время первой изотермы	(5±1) мин
Скорость изменения температуры термостата колонок в режиме программирования	(10±5)°С/мин
Температура второй изотермы термостата колонок	(180±20) °С
Температуры термостатов детекторов	(200±20) °С
Расход газа-носителя	(20±5) см <sup>3</sup> /мин

В режиме программирования термостата колонок на хроматографе не должно быть пиков, мешающих определению компонентов контрольных образцов.

А.3.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф не менее пяти раз соответствующий проверяемому детектору контрольный образец, в соответствии с таблицей А.1. Объем газовой пробы должен составлять от 0,125 до 2 мл. Все расчеты выполняют согласно формулы А.1.

Время переключения колонок, режимы анализа для хроматографов с переключением колонок приводятся в хроматограммах, полученных при проведении первичной поверки на предприятии-изготовителе.

А.3.4 При наличии нормативной документации на методику измерений режимы работы хроматографа при поверке должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений методики. В соответствующем разделе протокола поверки хроматографа указываются данные о режимах работы, хроматографических колонках и контрольном образце.

Перечень компонентов, значения и единицы измерения предела детектирования, метрологические характеристики по компонентам, не указанным в данной методике поверки, должны соответствовать значениям, указанным в нормативной документации (ГОСТ, РД, МУ, ТУ, методик измерений и т.д.) на проведение анализа.

### Инструкция по приготовлению контрольных смесей (растворов)

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

Диапазон содержания контрольного вещества – от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $10 \text{ мг/см}^3$ . Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 2.

#### Б.1 Процедура приготовления растворов

Б.1.1 Растворы массовой концентрацией от 1 до  $10 \text{ мг/см}^3$  приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества  $C_i$ ,  $\text{мг/см}^3$ , определяют по формуле

$$C_i = \frac{m_i}{V}, \quad (\text{Б.1})$$

где  $m_i$  – масса контрольного вещества, мг;

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

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

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

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

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

Б.1.6 Вычисляют массу контрольного вещества  $m$ , мг, по формуле

$$m = m_2 - m_1, \quad (\text{Б.2})$$

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

Б.1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по Б.1.1.

Б.1.9 Растворы с содержанием контрольного вещества от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \text{ мг/см}^3$  приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формулам

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

$$C_2 = \frac{C_1 V_2}{100}, \quad (\text{Б.4})$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} V_n}{100}, \quad (\text{Б.5})$$

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

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

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



Б.1.11 В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают.

## **Б.2 Хранение контрольных растворов**

Б.2.1 Контрольные растворы хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до 8 °С.

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

Приложение В  
(рекомендуемое)

**Форма протокола поверки**

Протокол № \_\_\_\_\_  
поверки хроматографа аналитического газового «Кристаллюкс-4000М», принадлежащего

(наименование организации)

Тип хроматографа \_\_\_\_\_ Заводской номер \_\_\_\_\_

Детектор \_\_\_\_\_

Изготовитель \_\_\_\_\_ Год изготовления \_\_\_\_\_

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха °С
- относительная влажность окружающего воздуха %
- атмосферное давление кПа
- напряжение переменного тока В
- частота переменного тока Гц

Таблица В.1 – Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	по ТУ	действительное	по ТУ	действительное

Таблица В.2 – Определение предела детектирования

Детектор	Среднее значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

Таблица В.3 – Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Относительное СКО выходного сигнала по ТУ			Относительное СКО выходного сигнала		
	$t_i$	$h_i$	$S_i$	$\bar{t}$	$\bar{h}$	$\bar{S}$	$\sigma_t$	$\sigma_h$	$\sigma_S$	$\sigma_t$	$\sigma_h$	$\sigma_S$

Таблица В.4 – Определение изменения выходных сигналов за 8 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по ТУ			Действительное значение		
	$t_{\text{н}}$	$h_{\text{н}}$	$S_{\text{н}}$	$\bar{t}_t$	$\bar{h}_t$	$\bar{S}_t$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,S}$

Таблица В.5 – Определение показателя точности результатов измерений

Показатель точности	Результат контрольной процедуры	Норматив контроля по НД на методику измерений

Особые отметки (контрольные образцы, режимы, колонки и др.) \_\_\_\_\_

Приложение (хроматограммы, полученные при поверке) \_\_\_\_\_

Заключение по результатам поверки \_\_\_\_\_

Выдано свидетельство (извещение о непригодности) № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. Поверку проводил \_\_\_\_\_  
подпись (инициалы, фамилия)