

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ

И.А. Игнатьев, директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

М.п. Игнатьев И.А.
« 25 » 2018 г.

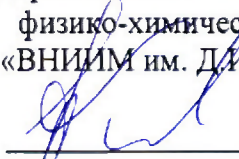


Государственная система обеспечения единства измерений

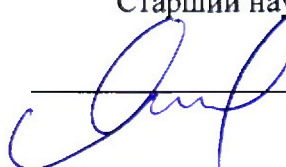
Хроматографы газовые
Clarus модели 590 и 690

Методика поверки
МП-242-2268-2018

Заместитель руководителя отдела
Государственных эталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


А.В. Колобова

Старший научный сотрудник


М.А. Мешалкин

Москва
2018 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые Clarus модели 590 и 690 и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками - 1 год.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			при первичной поверке	при периодической поверке
1.	Подготовка к поверке.	5	да	да
2.	Внешний осмотр.	6.1	да	да
3.	Опробование.	6.2	да	да
4.	Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.3	да	да
5.	Определение метрологических характеристик по НД на хроматограф.	6.4	да ¹⁾	да
6.	Определение метрологических характеристик по НД на МВИ	-	нет	да ²⁾

Примечания: ¹⁾ При отсутствии НД на МВИ по ГОСТ 8.563.

²⁾ При отсутствии НД на МВИ по ГОСТ 8.563.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. Основные средства поверки

- стандартный образец состава изооктана ГСО 7323-96;
- стандартный образец состава нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде ГСО 7424-97 (НП-1);
- стандартный образец состава гексадекана ГСО 7289-96;
- стандартный образец массовой концентрации гептана в нонане ГСО 10956-2017 CO;
- стандартный образец состава тетрахлорэтилена ГСО 7423-97 или ГСО 7212-95;
- стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола ГСО 9106-2008;
- стандартный образец состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана) ГСО 8890-2007;
- стандартный образец состава четыреххлористого углерода ГСО 7213-95;
- стандартный образец состава раствора бромдихлорметана ГСО 7359-97;
- стандартный образец объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах ГСО 10182-2013;
- стандартный образец состава бензола ГСО 7141-95;
- стандартный образец состава толуола ГСО 7814-2000 или ГСО 7333-96 CO;
- стандартный образец состава раствора этилмеркаптана в этаноле ГСО 9430-2009;
- стандартный образец содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах ГСО 8418-2003 (СМ-0.01-ЭК);

- стандартный образец содержания массовой доли меркаптановой серы в нефтепродуктах ГСО 10399-2014 (СО МСН-ПА);
- стандартный образец состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане ГСО 11056-2018;
- стандартный образец состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в изооктане ГСО 11057-2018;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы ГСО 10772-2016;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси углеводородов ГСО 10609-2015;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами ГСО 10771-2016;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси серосодержащих газов ГСО 10640-2015;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси, содержащей инертные, постоянные газы ГСО 10768-2016;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси в гелии ГСО 10606-2015;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси в азоте ГСО 10705-2015;
- стандартный образец состава искусственной газовой смеси в аргоне ГСО 10712-2015;
- анилин (кв. ч.д.а) по ГОСТ 5819-78;
- установки динамические - рабочие эталоны 1-го разряда Микрогаз-ФМ (ФИФ № 68284-17);
- источники микропотоков газов и паров ИМ (ФИФ № 15075-09).

2.2. Растворители для приготовления поверочных растворов

н-гексан ТУ 2631-158-44493179-13
 н-гептан ТУ СОМР 2-051-08, ТУ 2631-179-44493179-14
 Изооктан ТУ 2631-026-44493179-98
 Декан ТУ 2631-154-44493179-13
 Этанол ГОСТ 5962-2013
 Вода 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.

2.3. Вспомогательные средства поверки

Колбы мерные второго класса точности с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74.
 Пипетки второго класса точности ГОСТ 29227-91.
 1-канальные механические дозаторы с переменным объемом дозирования.
 Весы аналитические специального класса точности по ГОСТ 24104-2001.
 Барометр, зарегистрированный в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений
 Термогигрометр электронный или гигрометр психометрический, зарегистрированные в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений

Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь свидетельства о поверке, а ГСО и химические реактивы - действующие паспорта.

Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов с требуемой точностью.

3. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
– атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7
– относительная влажность воздуха, %	не более 90

3.2. Хроматограф должен быть оборудован одним или несколькими устройствами ввода пробы, одним или несколькими детекторами и программным обеспечением. Проверка осуществляется в соответствии с реальным составом оборудования газового хроматографа.

К устройствам ввода пробы и дозаторам относятся:

- инжектор для насадочных колонок,
- инжектор для капиллярных колонок с делением потока,
- программируемый инжектор для капиллярных колонок для ввода на колонку,
- программируемый инжектор для ввода с делением потока,
- краны дозаторы для ввода газовых и жидких проб,
- автодозатор жидких проб,
- шприцы для ввода газовых и жидких проб вручную,
- автоматические дозаторы равновесного пара,
- автоматические дозаторы для термической десорбции (термодесорберы).
- инжектор для насадочных колонок,
- инжектор для капиллярных колонок с делением потока,
- программируемый инжектор для капиллярных колонок для ввода на колонку,
- программируемый инжектор для ввода с делением потока,
- краны дозаторы для ввода газовых и жидких проб,
- автодозатор жидких проб,
- автоматический дозатор равновесного пара (ДРП),
- автоматический дозатор для термической десорбции (термодесорбер).

Хроматографическая колонка (насадочная и капиллярная) используемая для проведения проверки должна иметь геометрию и неподвижную фазу, обеспечивающую разделение анализируемого компонента от остальных компонентов контрольной смеси (разрешение ≥ 1)

Типичные параметры насадочной колонки

- неподвижная фаза: OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, WAX, Molsieve, пористые полимеры или аналогичные фазы.
- длина: 2-4 м, диаметр 1-4 мм

Типичные параметры капиллярной колонки

- неподвижная фаза: Rtx-1, Rtx-5, Rtx-5MS, Rtx 624/1301, WAX, PLOT Molsieve, PLOT колонки с пористыми полимерами или аналогичные фазы.
- длина: 10 – 100 м, диаметр 0.18 – 0.53 мм
- толщина пленки: 0.1 – 5 мкм

Условия хроматографирования контрольных смесей должны обеспечивать разделение анализируемого компонента от остальных компонентов контрольной смеси (разрешение ≥ 1).

В качестве газа носителя могут использоваться азот, гелий, водород, аргон.

Температуры инжекторов, детекторов, и термостата колонок, скорость (расход) газа носителя и вспомогательных газов устанавливаются по инструкции к хроматографу и используемой колонке.

Таблица 2 – Хроматографические колонки и детекторы

	ПВД	ЭЗД	ДТП	АФД	ФИД	ПФД
Насадочная колонка	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, WAX или ана- логичная	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, WAX или ана- логичная	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX или аналогич- ная	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX или аналогич- ная	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX или аналогич- ная	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX или аналогич- ная
Капиллярная колонка	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогич- ная
*Расход газа-носителя в: - насадочной колонке	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин
- капиллярной колонке	0,5-2 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин
Газ поддува	-	Азот≥30 см ³ /мин	-	-	Азот≤10 см ³ /мин	-
Расход водорода для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор						
Расход воздуха для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор						
Температура инжектора °С	250°С при использовании в качестве автоматического дозатора ДРП 120-150°С					
Температура детектора °С	250-300	150-375	100-150	250	250	250-300
Температура термостата колонок °С	Изотерма 40- 200 Программа до 250	Изотерма 40- 280 Программа до 280	Изотерма 40- 150 Программа до 150	Изотерма 40- 200 Программа до 250	Изотерма 40- 200 Программа до 250	Изотерма 40- 200 Программа до 250
Ослабление сигнала	1-64					
* - газ-носитель может быть гелий, азот, аргон или водород в зависимости от практики лаборатории; требований рабочих МВИ и инструкций на хроматографы.						

Таблица 2 (продолжение)

	ППФД	ХЛД	ДПР	ПЭД	ВУД	МС
Насадочная колонка	-	Специализированные колонки для анализа серосодержащих веществ	Molsieve или пористые полимеры	Molsieve или пористые полимеры	2-4м×1-4мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX или аналогичная	-
Капиллярная колонка	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX или аналогичная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- PLOT или аналогичная	30-60м×0.32- 0.53мм PLOT или аналогичная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, WAX, PLOT или аналогичная	10-100м×0.18- 0.53мм×0.1- 5мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- WAX, PLOT или аналогичная	15-100м×0.18- 0.32мм×0.1- 1.5 мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx- 624/1301, WAX, PLOT или аналогичная
*Расход газа-носителя в: - насадочной колонке	-	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	20-40 см ³ /мин	-
- капиллярной колонке	0,5-1.5 см ³ /мин	0,5-5 см ³ /мин	0,5-5 см ³ /мин	0,5-5 см ³ /мин	0,5-2 см ³ /мин	0,5-1 см ³ /мин
Газ поддува	-	-	-	-	-	-

Расход водорода для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор						
Расход воздуха для насадочной колонки и капиллярной колонки по инструкции на детектор						
Температура инжектора °С	250°С при использовании в качестве автоматического дозатора ДРП 120-150°С					
Температура детектора °С	250-300	150-250	250	40-200	250	150-250
Температура термостата колонок °С	Изотерма 40-200 Программа до 250	Изотерма 40-200 Программа до 250	Изотерма 40-150 Программа до 250	Изотерма 40-200 Программа до 200	Изотерма 40-200 Программа до 250	Изотерма 40-220 Программа до 280
Ослабление сигнала	1-64					
* - газ-носитель может быть гелий, азот, аргон или водород в зависимости от практики лаборатории; требований рабочих МВИ и инструкций на хроматографы.						

3.3. Перед проведением поверки прибор следует подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

4. Требования безопасности

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации.

5. Подготовка к поверке и требования к квалификации поверителей

5.1. Перед поверкой приготовить необходимый поверочный раствор указанный в таблице 3 или подключить к хроматографу баллон с поверочной газовой смесью, указанный в таблице 4. Методика приготовления поверочных растворов приведена в приложении А к настоящей методике поверки.

Таблица 3 – Поверочные растворы

Состав	Содержание определяемого компонента	Детектор
1. Изооктан в н-гексане	$(0,5 - 8) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПИД
2. Гептан в н-нонане	$(0,5 - 8) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПИД
3. Гексадекан в н-гексане	$(0,5 - 8) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПИД
4. Этанол в воде	$(5 - 15) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПИД
5. Изооктан в н-гексане	$(0,5 - 5) \times 10^{-2}$ г/см ³	ДТП
6. Гексадекан в н-гексане	$(0,5 - 8) \times 10^{-2}$ г/см ³	ДТП
7. Тетрахлорэтилен в н-гексане	$(1,0 - 10) \times 10^{-6}$ г/см ³	ЭЗД
8. Линдан в н-гексане	$(1,0 - 10) \times 10^{-6}$ г/см ³	ЭЗД
9. Гексахлорбензол в н-гексане	$(1,0 - 10) \times 10^{-6}$ г/см ³	ЭЗД
10. Четыреххлористый углерод в н-гексане	$(1,0 - 10) \times 10^{-6}$ г/см ³	ЭЗД
11. Бромдихлорметан в н-гексане	$(1,0 - 10) \times 10^{-6}$ г/см ³	ЭЗД
12. N-метиланилин в н-гептане	$(0,5 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	АФД
13. Бензол в н-гексане	$(0,5 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ФИД
14. Тoluол в н-гексане	$(0,5 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ФИД
15. Метилпаратион в гексане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПФД
16. Этилмеркаптан в этаноле	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПФД
17. Бензилмеркаптан в изооктане или декане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ПФД
18. Метилпаратион в гексане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ППФД
19. Этилмеркаптан в этаноле	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-4}$ г/см ³	ППФД

20. Бензилмеркаптан в изооктане или декане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-4}$ г/см ³	ППФД
21. Метилпаратион в гексане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ХЛД
22. Этилмеркаптан в этаноле	$(0,1 - 5) \times 10^{-4}$ г/см ³	ХЛД
23. Бензилмеркаптан в изооктане или декане	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-4}$ г/см ³	ХЛД
24. Изооктан в н-гексане	$(0,5 - 8,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ВУД
25. Гексадекан в н-гексане	$(0,5 - 8,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ВУД
26. Бензол в н-гексане	$(0,5 - 8,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ВУД
27. Толуол в н-гексане	$(0,5 - 8,0) \times 10^{-3}$ г/см ³	ВУД
28. Этилмеркаптан в этаноле	$(0,1 - 5,0) \times 10^{-4}$ г/см ³	ПЭД
29. Линдан в н-гексане или гептане	$(1,0 - 10) \times 10^{-8}$ г/см ³	МСД
30. Гексахлорбензол в н-гексане или гептане	$(1,0 - 10) \times 10^{-8}$ г/см ³	МСД

Таблица 4 –газовые смеси

Состав	Содержание определяемого компонента	Детектор
1. Метан или пропан в азоте, гелии, аргоне или воздухе	0,01 - 5,0 %	ПИД
2. Метан или пропан в азоте, гелии, аргоне или воздухе	0,05-20 %	ДТП
3. Сероводород или диметилсульфид в азоте, гелии, аргоне или воздухе	0,001-0,01 % (10-100 млн ⁻¹)	ПФД
4. Сероводород или диметилсульфид в азоте, гелии, аргоне или воздухе	0,001-0,01 % (10-100 млн ⁻¹)	ППФД
5. Сероводород или диметилсульфид в азоте, гелии, аргоне или воздухе	0,0001-0,002 % (1,0 - 20 млн ⁻¹)	ХЛД
6. Метан в гелии	0,0005 – 0,005 % (5,0 - 50 млн ⁻¹)	ДПР
7. Метан, азот, кислород, углекислый газ, сероводород в гелии, азоте или аргоне	0,0005-0,01 % (5-100 млн ⁻¹)	ПЭД

5.2. К проведению поверки допускаются лица, изучившие руководство по эксплуатации и методику поверки детектора.

Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих детектор (под контролем поверителя).

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра проверяют:

- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности прибора технической документации;
- надежность крепления соединительных элементов.

6.2. Опробование

6.2.1. Опробование (самотестирование прибора) производится автоматически после включения питания и запуска программного обеспечения. В случае успешного прохождения опробования (тестирования) на экране монитора появляется стартовое окно программы управления прибором.

6.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.3.1. Подтверждение соответствия встроенного программного обеспечения

6.3.1.1. Чтобы получить информацию о версии встроенного ПО, необходимо обратиться к сенсорному экрану прибора и выполнить следующую последовательность действий:

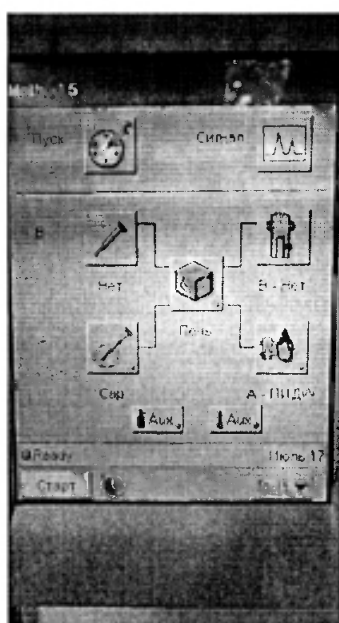


Рисунок 1 – Начальный экран

а) Нажать на виртуальную кнопку Tools. Откроется меню инструментов

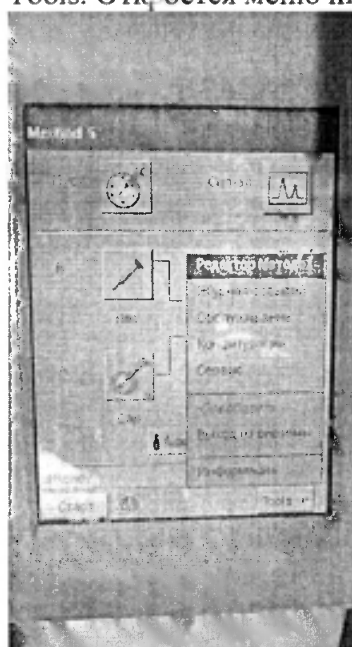


Рисунок 2 – Меню инструментов

б) Выбрать строку «Информация».

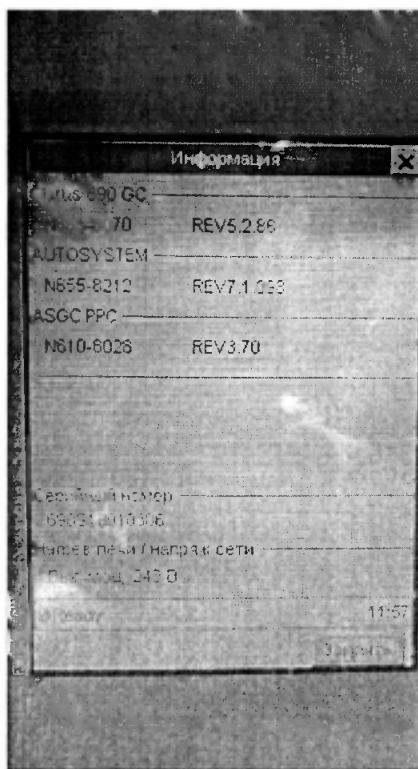


Рисунок 3- Окно встроенного ПО

6.3.1.2. Версия метрологически значимой части встроенного ПО указана в пункте AUTOSYSTEM после аббревиатуры REV.

6.3.1.3. Хроматограф считается прошедшим поверку по п. 6.3.1 если версия встроенного ПО не ниже 7.1 (для модели Clarus 690) и 5.2 (для модели Clarus 590). После указанных цифр версия ПО может иметь дополнительные цифровые и/или буквенные суффиксы.

6.3.2. Подтверждение соответствия автономного программного обеспечения.

При использовании ПО TotalChrom (WorkStation или Client/Server):

- в главном окне программы TotalChrom в строке команд щелкнуть мышью на команде «Help». В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке About TotalChrom Navigator в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с возможными окнами приведена на рисунке 4.

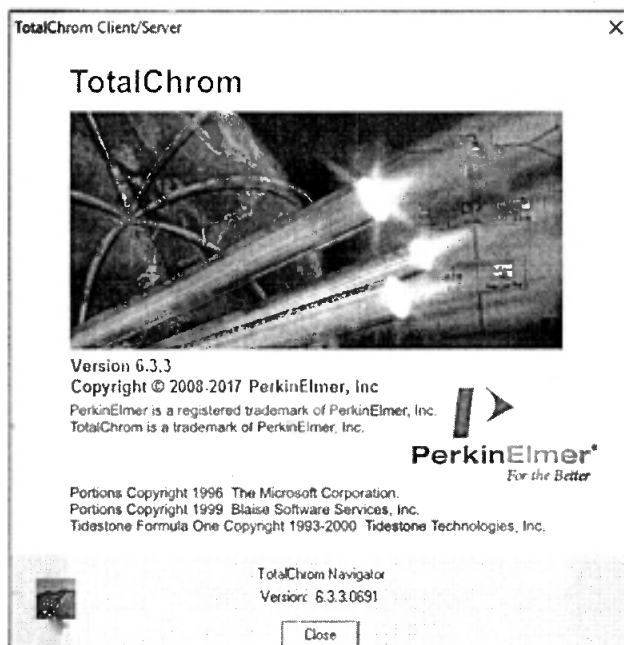
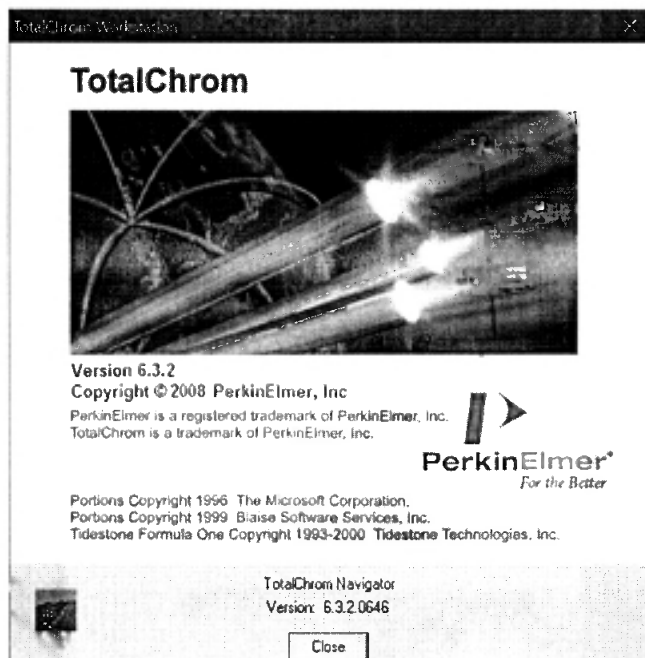


Рисунок 4 - Окно с идентификационными данными ПО TotalChrom (WorkStation или Client/Server).

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 6.3.2, если номер версии ПО не ниже 6.3.2. После указанных цифр версия ПО может иметь дополнительные цифровые и/или буквенные суффиксы.

При использовании ПО TurboMass

- в главном окне программы TurboMass в строке команд щелкнуть мышью на команде «Help». В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке About TurboMass в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с возможными окнами приведена на рисунке 5.

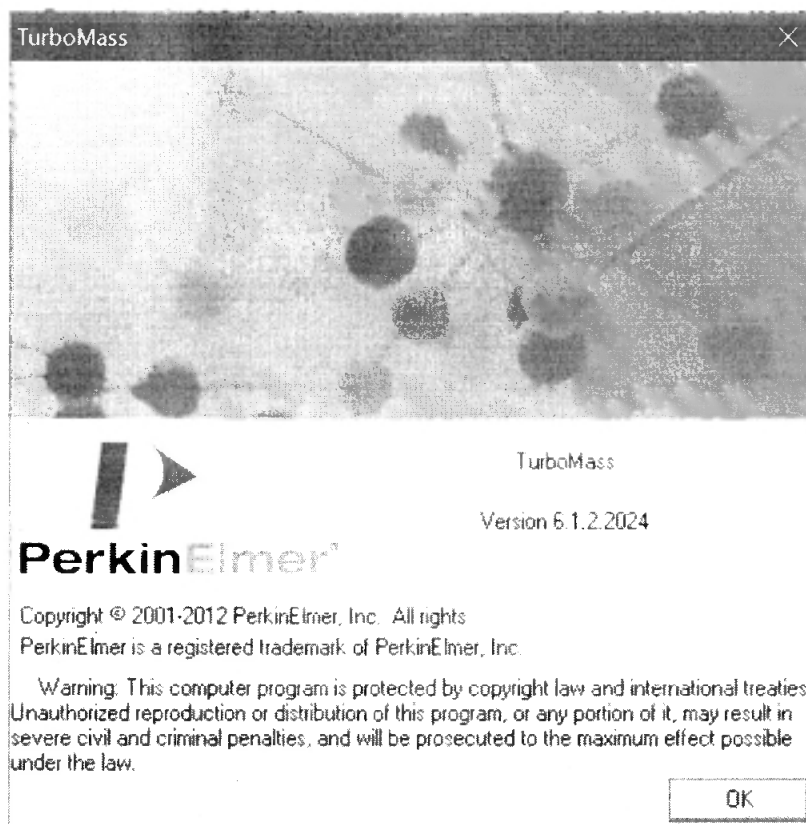


Рисунок 5 - Окно с идентификационными данными ПО TurboMass

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 6.3.2, если номер версии ПО не ниже 6.1.0. После указанных цифр версия ПО может иметь дополнительные цифровые и/или буквенные суффиксы.

6.4. Определение метрологических характеристик.

6.4.1. Определение предела детектирования.

6.4.1.1 При поверке хроматографов используются газы-носители согласно таблице 2 в пункте 3.2. При поверке хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (МС), или ДПР используется только гелий марки 60 или 70. При поверке ДТП предпочтение отдается гелию, при проверке ЭЗД предпочтение отдается азоту (в качестве добавочного газа используется только азот ОСЧ), для других детекторов выбор газа носителя произвольный – гелий, азот, аргон или водород. Все подключения, задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией.

6.4.1.2 Для определения предела обнаружения с помощью дозатора (шприца, крана дозатора) или устройства автоматического ввода в хроматограф (автодозатор жидких проб, дозатор равновесного пара или термодесорбер) вводят поверочный раствор или государственный стандартный образец, соответствующий проверяемому детектору (таблицы 3 и 4). Также для определения предела обнаружения можно использовать газовую смесь, созданную разбавлением вещества источника микропотока газа и пара (таблица 3) газом носителем (гелий, азот или водород) с помощью установки динамической - рабочего эталона 1-го разряда.

Предел обнаружения детекторов C_{\min} , г/с (кроме ДТП) рассчитывают по формуле 1:

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}} \times 1/A \quad (1)$$

для ДТП в г/см³ – по формуле 2:

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}} \times 1/A(2)$$

где: G – масса определяемого компонента в поверочном растворе, г;

Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора или с помощью системы обработки данных (функция анализа шума базовой линии), при этом колебания, имеющие характер одиночных импульсов, не учитываются, мкВ.

При использовании функции анализа шума базовой линии в ПО TotalChrom, полученное значение усредненного шума (RMS) умножается на 3.18. ($\Delta_x = \text{RMS} \times 3.18$).

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика 10 измерений, мкВ·с;

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

A – ослабление сигнала.

G при использовании жидкой пробы определяют по формуле 3:

$$G = V_{\text{ж}} \times C_{\text{н}} \times C_0 \times K \quad (3)$$

Если в качестве автодозатора используется дозатор равновесного пара, то G определяют по формуле 4:

$$G = V_{\text{ж}} \times C_{\text{н}} \times C_0 \times K \times V_{\text{п}} / V_{\text{в}} \quad (4)$$

где: $V_{\text{ж}}$ – объем поверочного раствора, см³;

$C_{\text{н}}$ – массовая концентрация определяемого компонента в поверочном растворе, г/см³;

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание, азота и серы в контрольном веществе:

$C_0 = 0,13$ азот в N-метиланилине.

$C_0 = 0,151$ азот в анилине.

$C_0 = 0,516$ сера в этилмеркаптани и диметилсульфиде.

$C_0 = 0,258$ сера в бензилмеркаптани.

$C_0 = 0,941$ сера в сероводороде.

$C_0 = 0,122$ сера в метафосе.

$C_0 = 0,118$ фосфор в метафосе.

В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

K – коэффициент деления для капиллярного инжектора = $1/(1+V_{\text{деления}}/V_{\text{колонки}})$

где: $V_{\text{деления}}$ – объемная скорость потока газа носителя, идущего на сброс после делителя потоков, см³/мин;

$V_{\text{колонки}}$ – объемная скорость потока газа носителя, идущего на колонку, см³/мин.

$V_{\text{в}}$ – объем виалы для дозатора равновесного пара см³.

$V_{\text{п}}$ – объем паровой фазы, вводимой дозатором равновесного пара см³.

При использовании газовой пробы массу (G) определяемого компонента в стандартном образце (G), определяют по формулам 5, 6 и 7:

Для концентраций в %:

$$G_2 = V_2 \cdot \frac{0.01P \cdot M \cdot C_2}{R(t + 273)} \times C_0 \quad (5)$$

Для концентраций в млн⁻¹ (ppm):

$$G_2 = V_2 \cdot \frac{0.01P \cdot M \cdot C_{млн}}{R(t + 273)} \times C_0 \times 10^{-4} \quad (6)$$

Для концентраций в млн⁻¹ (ppm) при 25°C и 101 кПа:

$$G_2 = V_2 \cdot \frac{M \cdot C_{млн}}{24,5} \cdot 10^{-9} \quad (7)$$

где:

$V_г$ - объем газовой пробы, см³;

P - атмосферное давление, Па;

M - молекулярная масса определяемого компонента, г/моль;

$C_г$ – объемная, молярная или массовая доля контрольного компонента в газовой смеси, %;

$C_{млн}$ – концентрация определяемого компонента в газовой в миллионных долях (ppm);

R - газовая постоянная, $R = 8.3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

t - температура, °С.

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание серы в контрольном веществе:

$C_0 = 0,516$ сера в этилмеркаптани и диметилсульфиде;

$C_0 = 0,941$ сера в сероводороде.

6.4.1.3 Детектор считается прошедшим поверку по п. 6.4.1, если полученное значение предела детектирования, не более указанного в таблице 5.

Таблица 5 – Пределы детектирования

Детектор	Предел детектирования, не более	Контрольные вещества
- ПИД	$1,2 \cdot 10^{-12}$ г/с	метан, пропан, гептан, изооктан, гексадекан, этанол
- ЭЗД	$1 \cdot 10^{-14}$ г/с	тетрахлорэтилен, линдан, гексахлорбензол, четыреххлористый углерод, бромдихлорметан
- ДТП	$0,5 \cdot 10^{-9}$ г/см ³	метан, пропан, изооктан, гексадекан
- АФД	$5 \cdot 10^{-13}$ г/с в пересчете на содержание азота	н-монометиланилин, анилин, метафос
- ФИД	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с	бензол, толуол

- ПФД	$4 \cdot 10^{-12}$ г/с в пересчете на содержание серы	сероводород, диметилсульфид, этилмеркаптан, бензилмеркаптан, метафос
- ППФД	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере) в пересчете на содержание серы	сероводород, диметилсульфид, этилмеркаптан, бензилмеркаптан, метафос
- ХЛД	$3 \cdot 10^{-13}$ г/с в пересчете на содержание серы	сероводород, диметилсульфид, этилмеркаптан, бензилмеркаптан, метафос
- ДПР	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (100 млрд ⁻¹)	метан
- ПЭД	$0,5 \cdot 10^{-12}$ г/с (50 млрд ⁻¹)	метан, азот, кислород, углекислый газ, сероводород
- ВУД	$1 \cdot 10^{-10}$ г/с	пропан, изооктан, гексадекан, бензол, толуол

6.4.1.4 Определение отношения сигнал/шум масс-селективного детектора в режиме электронной ионизации.

Для определения отношения сигнал/шум масс-селективного детектора (МСД) используют одну (по выбору владельца хроматографа) из следующих поверочных смесей:

линдан в н-гексане или гептане $1 \cdot 10^{-8}$ г/см³ (10 пг/мкл)

гексахлорбензол в н-гексане или гептане $1 \cdot 10^{-8}$ г/см³ (10 пг/мкл)

Определение отношения сигнал/шум МСД выполняют при дозировании 1 мкл указанных поверочных смесей в режиме ввода без деления.

С помощью системы обработки данных определяют высоту хроматографического пика, а также уровень шумов. Определение отношения сигнал шум выполняется встроенной функцией программного обеспечения с включенным подавлением шумов

- по иону m/z 183 или m/z 181 для линдана;

- по иону m/z 284 для гексахлорбензола.

Результаты проверки по 6.4.1 считаются положительными, если отношение сигнал/шум, определенное в п. 6.4.1.4, не менее указанного в таблице 6.

Таблица 6- Значение отношения сигнал/шум

Вещество, (m/z)	сигнал/шум для вакуумной системы с турбомолекулярным насосом при 0,075 м ³ /с	сигнал/шум для вакуумной системы с турбомолекулярным насосом при 0,255 м ³ /с
при инъекции 10 пг линдана (по m/z 183)	100	150
при инъекции 10 пг гексахлорбензола (по m/z 284)	300	1000

6.5 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, используя поверочный раствор или государственный стандартный образец, соответствующий проверяемому детектору (таблицы 3 и 4).

6.5.1. Для определения ОСКО с помощью дозатора (шприца, крана дозатора) или устройства автоматического ввода в хроматограф (автодозатор жидких проб, дозатор равновесного пара или термодесорбер) вводят не менее 10 раз поверочный раствор или государственный стандартный образец, соответствующий проверяемому детектору (таблицы 3 и 4), измеряют значения выходного сигнала (площади пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (\bar{X}).

Также для определения ОСКО можно использовать газовую смесь, созданную разбавлением вещества источника микропотока газа и пара (таблица 3) газом носителем (гелий, азот или водород) с помощью установки динамической - рабочего эталона 1-го разряда.

6.5.2 Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{(n-1)}} \quad (8)$$

где: X_i – i-ое значение площади пика;
 \bar{X} - среднее значение площади пика.

6.5.3 Результаты поверки по п.6.5 считают положительными, если значение ОСКО выходного сигнала детектора по времени удерживания и площади пика не превышают значений, указанных в таблице 7.

Таблица 7 - Относительное СКО выходного сигнала

Детектор	Относительное СКО выходного сигнала, %, не более			
	Ручное дозирование пробы		Автоматическое дозирование пробы	
	Время удерживания	Площадь или высота	Время удерживания	Площадь или высота
- ПИД	0,3	4	0,2	3
- ЭЗД	0,3	5	0,2	4
- ДТП	0,3	5	0,2	3
- АФД	0,3	6	0,2	4
- ФИД	0,3	6	0,2	4
- ПФД; ППФД	0,3	8	0,2	6
- ХЛД	0,3	8	0,2	6
- ДПР	-	-	0,2	5
- ПЭД	0,3	8	0,2	6
- ВУД	0,3	8	0,2	6
- МСД	0,3	8	0,2	6

6.5.4. Определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 4 часа непрерывной работы.

Условия измерения аналогичны, описанным в п.3. Проводят операции, описанные в п.6.5.1. Поверочный образец вводится в хроматограф не менее 3 раз.

Через 4 часа непрерывной работы повторяют измерения

Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле 9.

$$\delta_t = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (9)$$

где: \bar{X} — среднее арифметическое значение выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени.

\bar{X}_t — среднее арифметическое значение выходного сигнала (площади пика) через 4 часа.

6.5.5. Результаты по п.6.5.4. считают положительными, если значение относительного изменения (%) выходного сигнала детектора (площадь пика) не превышает значения, указанного в таблице 8.

Таблица 8 - Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы

Детектор	Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы, %
- ПИД	±5
- ЭЗД	±8
- ДТП	±5
- АФД	±8
- ФИД	±8
- ПФД; ППФД	±10
- ХЛД	±10
- ДПР	±10
- ПЭД	±10
- ВУД	±10
- МСД	±10

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в виде протокола.

7.2. Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным и на него оформляется свидетельство о поверке по установленной форме.

На оборотной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты опробования и внешнего осмотра;
- результат подтверждения соответствия ПО;
- результаты определения метрологических характеристик;

7.3. Детекторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускаются и на них выдается извещение о непригодности.

7.4. Знак поверки наносится на лицевую панель детектора и (или) на свидетельство о поверке.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Методика приготовления поверочных смесей

Настоящая инструкция устанавливает методику приготовления поверочных смесей, предназначенных для определения метрологических характеристик хроматографа.

Диапазон содержания контрольного компонента – от 1×10^{-8} до 5×10^{-2} г/см³. Относительная погрешность массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

1. Процедура приготовления поверочных смесей.

1.1. Поверочные смеси в диапазоне от 1×10^{-3} до 5×10^{-2} г/см³ готовят объемно – весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_i) определяют по формуле:

$$C_0 = m_i/V$$

где: m_i – масса контрольного компонента, г;
 V – объем приготовленной смеси, см³.

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

1.3. Температура окружающей среды при приготовлении поверочных смесей не должна изменяться более, чем на 4°C.

1.4. Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 мл. Результат взвешивания записывают до третьего десятичного знака.

1.5. В мерную колбу вносят навеску контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

1.6. Вычисляют массу контрольного компонента (m) в г.

$$m = m_2 - m_1$$

1.7. В колбу с контрольным компонентом вводят от 20 до 25 мл растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 мл. Тщательно перемешивают раствор.

Допускается использовать навески другой массы (но не менее 0,05г) и мерные колбы другого объема.

1.8. Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по п. 1.1.

1.9. Поверочные смеси с содержанием контрольного компонента менее 1,0 мг/см³ готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам

$$C_1 = C_0 \times V_{ал1}/V$$

$$C_2 = C_1 \times V_{ал2}/V$$

$$C_n = C_{n-1} \times V_{алn}/V$$

где: n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией C_0 ;
 $V_{ал1}, V_{ал2}, V_{ал n}$ – объем аликвоты (мл) растворов с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, г/см³;
 V – объем мерной колбы, используемой для разбавления.

2.10. Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвоты раствора (V_1, V_2, V_n), исходя из заданного значения концентрации контрольного компонента (C_0, C_1, C_{n-1}), концентрации разбавляемого раствора и объема мерной колбы, используемой для разбавления.

2.11. В мерную колбу нужного объема (объем варьируется в зависимости от степени разбавления) наливается соответствующий растворитель 1/3 – 1/2 от объема колбы. Пипеткой или механическим дозатором вносят в колбу аликвоту разбавляемого раствора. После чего доводят растворителем колбу до метки. Растворителем доводят колбу до метки и тщательно перемешивают полученный раствор.