

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

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУП
«ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»




Государственная система обеспечения единства измерений
Хроматографы газовые
моделей Intuvo 9000 GC System и 7820A GC System

**Методика поверки
МП-242-2215-2018**

Заместитель руководителя отдела
ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"


А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»


М.А. Мешалкин

г. Санкт-Петербург
2018

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые моделей Intuvo 9000 GC System и 7820A GC System (далее — хроматографы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Хроматографы подлежат периодической поверке в эксплуатации и первичной до ввода в эксплуатацию и после ремонта. Интервал между поверками- 1 год.

1. Операции поверки

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование			
— подтверждение соответствия ПО		Да	Да
— определение дрейфа и уровня шума нулевого сигнала	6.2	Да	Да ¹⁾
— определение предела детектирования		Да	Да ¹⁾
Определение относительного СКО выходного сигнала	6.3	Да	Да ¹⁾
Определение изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа	6.4	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик по НД на методики (методы) измерений	—	Нет	Да ²⁾

Примечания: ¹⁾ При отсутствии НД на методику (метод) измерений по ГОСТ 8.563.

²⁾ При наличии НД на методику (метод) измерений по ГОСТ 8.563.

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

2. Средства поверки

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

Средства измерений:

- весы лабораторные высокой точности по ГОСТ 53228 с максимальной нагрузкой 20 или 200 г;
- микрошприцы «Газохром –101», объемом $1 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 25.05-2152-75¹;
- микрошприцы МШ-10М, объемом $10 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 2.833.106¹;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 (ГОСТ 1770-74);
- пипетки типа 6-2-1, 6-2-2 6-2-5 (ГОСТ 29227-91);

Стандартные образцы и химические соединения для приготовления поверочных растворов:

- метафос (паратрион-метил) ГСО 11057-2018;
- гамма-ГХЦГ (линдан) ГСО 8890-2007;
- гексадекан ГСО 7289-96;
- стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

Растворители:

- гексан "ХЧ" по ТУ 2631-003-05807999-98;
- изооктан эталонный по ГОСТ 1433-83.

Поверочные газовые смеси:

- Стандартные образцы состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы с диапазоном аттестованных значений молярной доли пропана (в азоте или гелии) от 1000 до 100000 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более $\pm 10\%$ (например: ГСО 10772-2016).
- Стандартные образцы состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами с диапазоном аттестованных значений молярной доли сероводорода (в азоте или гелии) от 1000 до 100000 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более $\pm 10\%$ (например: ГСО 10772-2016).

При проведении поверки хроматографа для ввода пробы возможно использование как крана-дозатора или газоплотного шприца (п. 2.1) для ввода газовых проб, так и инжектора для ввода проб при помощи шприца для жидкости или автоматического дозатора (п.2.2).

2.1. При проведении поверки хроматографа с газовым краном-дозатором или при использовании газоплотного шприца для определения пределов детектирования и СКО выходных сигналов следует использовать поверочные газовые смеси, указанные в таблице №2, или аналогичные, допущенные к применению в установленном порядке.

¹ Допускается применение шприцов других производителей с аналогичными параметрами.

Таблица 2

Детектор	Компонентный состав	Объёмная доля компонента, млн ⁻¹	Относительная погрешность, %, не более	Номер ГСО
ДТП ПВД	пропан/гелий	От 1000 до 100000	10	10772-2016
	или пропан/азот			
ПФД ППФД ХДС	сероводород/гелий	от 1 до 100	10	10771-2016
	или сероводород/азот			

2.2. При проведении поверки хроматографа с инжекторами, обеспечивающими шприцевой/автоматический ввод жидких проб, должны быть использованы поверочные смеси веществ, указанные в таблице №3. Смеси приготавливают согласно Приложению №1 к настоящей методике поверки или используют готовые.

Таблица 3

Тип детектора	Контрольное вещество/растворитель	Содержание определяемого компонента, мг/см ³
ДТП	Гексадекан/гексан	от 0,2 до 0,3
ПВД	Гексадекан/гексан	от 0,02 до 0,03
ЭЗД	Линдан/изооктан	$(3,0-5,0) \times 10^{-5}$
ТИД	Метафос/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$
ПФД, ППФД	Метафос/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$
ХДС	Метафос/изооктан	$(0,2-0,5) \times 10^{-3}$
ХДА	Метафос/изооктан	$(2,0-5,0) \times 10^{-3}$
МСД	Гексахлорбензол/изооктан	$(0,5-1,0) \times 10^{-5}$

2.3. При проведении поверки допускается использовать другие аналогичные ГСО, вспомогательные средства поверки и средства измерений с метрологическими характеристиками не хуже вышеприведенных.

3. Требования к квалификации поверителей

3.1. К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и детекторов (далее — РЭ) и методику поверки. Для снятия данных при поверке допускается участие операторов, обслуживающих хроматограф (под контролем поверителя).

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°C.
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) от 20 до 80%.
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа.
- 4.4. Напряжение питания 220⁺²²₋₃₃ В.
- 4.5. Частота переменного тока 50 ± 1 Гц.

5. Подготовка к поверке

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

- приготовлены контрольные смеси согласно п. 2 настоящей методики; методика приготовления смесей приведена в приложении А.
- проведена проверка герметичности газовых линий хроматографа согласно РЭ.
- подготовка тестовой колонки согласно РЭ.

В качестве тестовых колонок могут быть использованы как колонки, рекомендованные заводом-производителем, так и любые другие типы колонок любых других производителей, обеспечивающие приемлемое время удерживания контрольного вещества.

5.2. Для хроматографа, собранного на заводе-изготовителе в конфигурации, не предусматривающей замену рабочих колонок на тестовые, допускается проводить поверку на установленных колонках, а режимы работы (температура термостата колонок, температура инжектора и детектора и т.д.) устанавливать (подбирать) исходя из его назначения (методики).

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- отсутствие механических повреждений корпуса
- целостность показывающих приборов,
- четкость маркировки.

6.2. Опробование

6.2.1 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.2.1.1 Определение номера версии (идентификационного номера) встроенного программного обеспечения

Определение осуществляется следующим образом:

Для модели Intuvo 9000 GC System – На сенсорном экране на передней панели хроматографа выбрать ПАРАМЕТРЫ, далее выбрать О ПРОГРАММЕ и на экран будет выведена информация о встроенном ПО. Версия встроенного ПО должна быть не ниже А.01.04. Копия экрана приведена на рисунке 1.

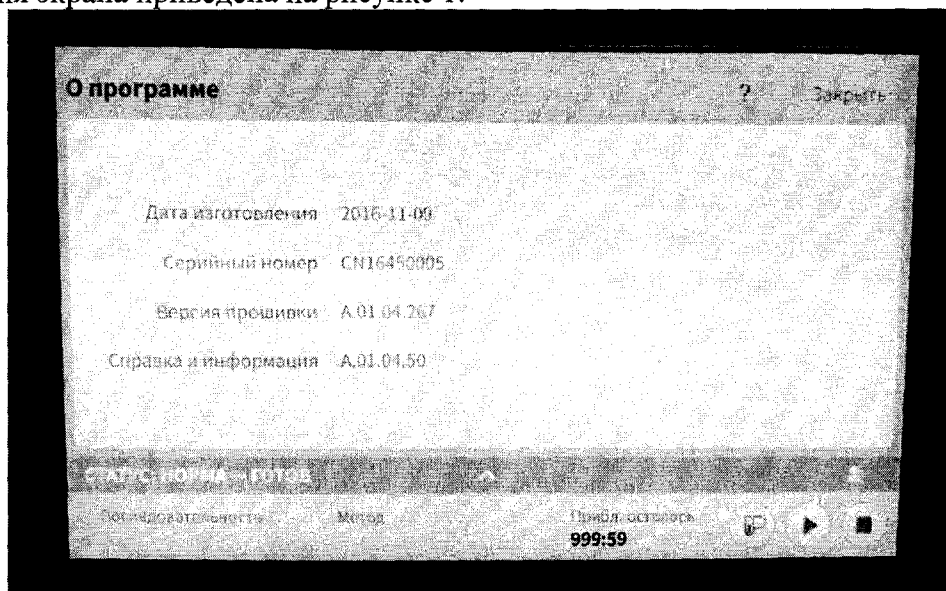


Рисунок 1 – Окно с идентификационными данными встроенного ПО модели Intuvo 9000 GC System

Для модели 7820A GC System – просмотр версии встроенного ПО осуществляется с панели управления прибора, дублирующей на монитор компьютера. Нажимаем СЕРВИС, потом DIAGNOSTICS и ENTER, далее INSTRUMENT STATUS и ENTER, выбираем меню SERIAL NUMBER, нажимаем ENTER и пролистываем вниз. Версия встроенного ПО должна быть не ниже A.01.18. Копия экрана приведена на рисунке 2.

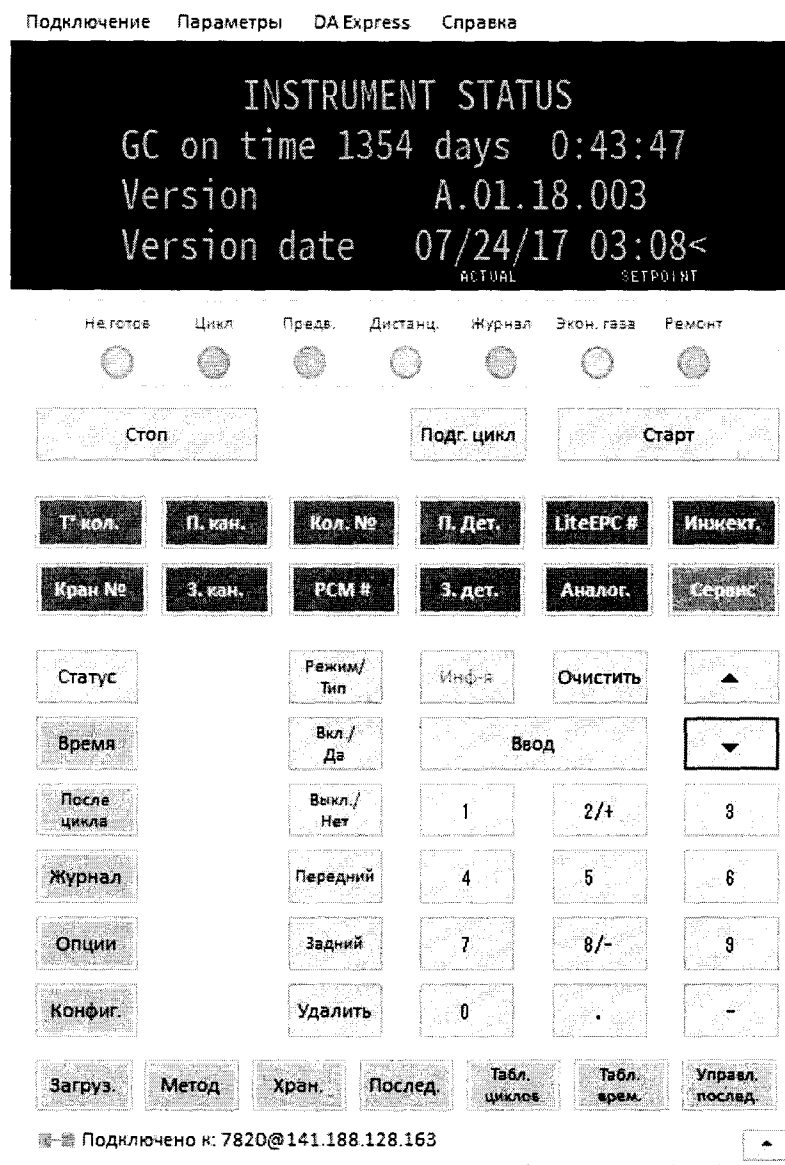


Рисунок 2 – Окно с идентификационными данными встроенного ПО модели 7820A GC System

6.2.1.2 Определение номера версии (идентификационного номера) автономного программного обеспечения OpenLab CDS Chemstation Edition, OpenLab CDS EZchrom Edition, OpenLab CDS и DA Express, MassHunter.

Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде 'Help'. В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке About, в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное название ПО и номер версии. Копия экрана с возможными окнами приведена на рисунках 3 – 9.

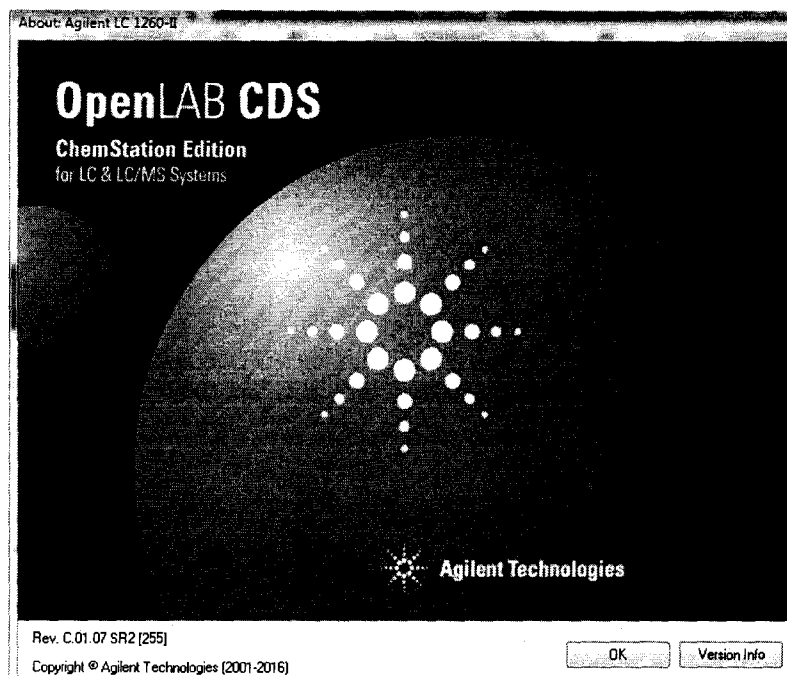


Рисунок 3 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Chemstation Edition

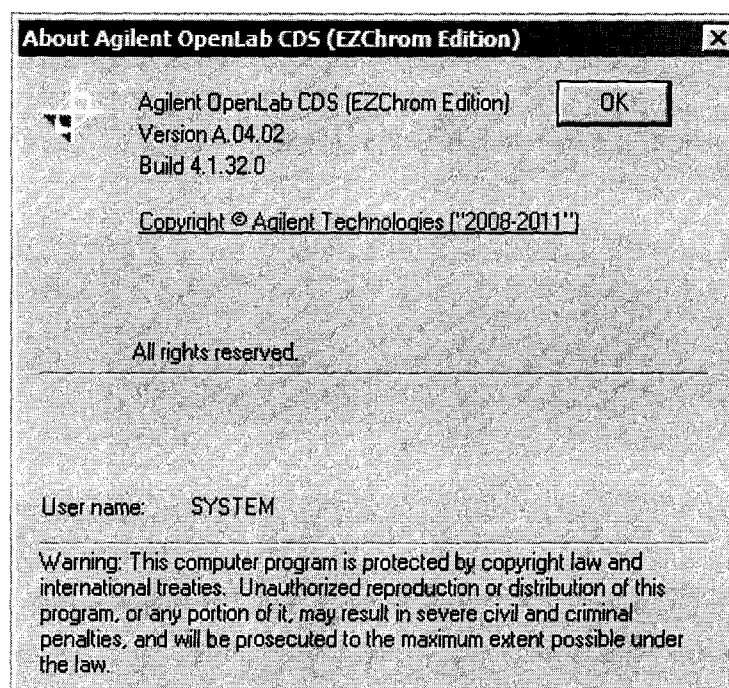


Рисунок 4 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS EZChrom Edition

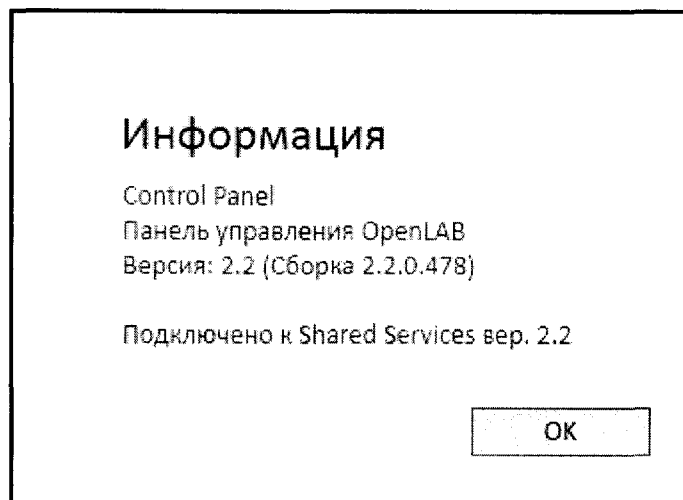


Рисунок 5 – Варианты окон с идентификационными данными ПО OpenLab CDS

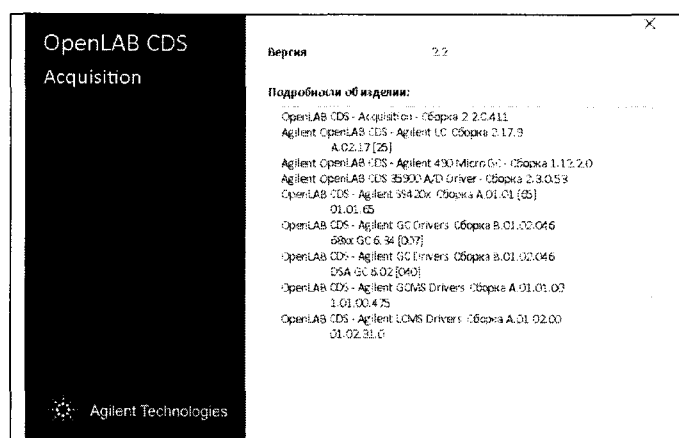


Рисунок 6 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Acquisition

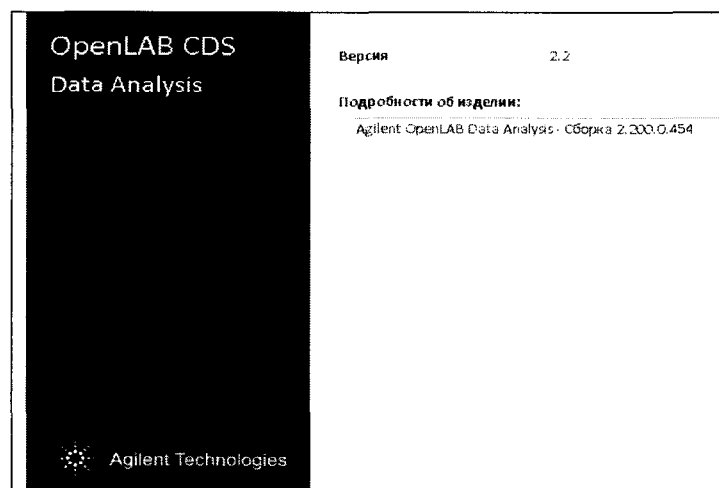


Рисунок 7 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Data Analysis

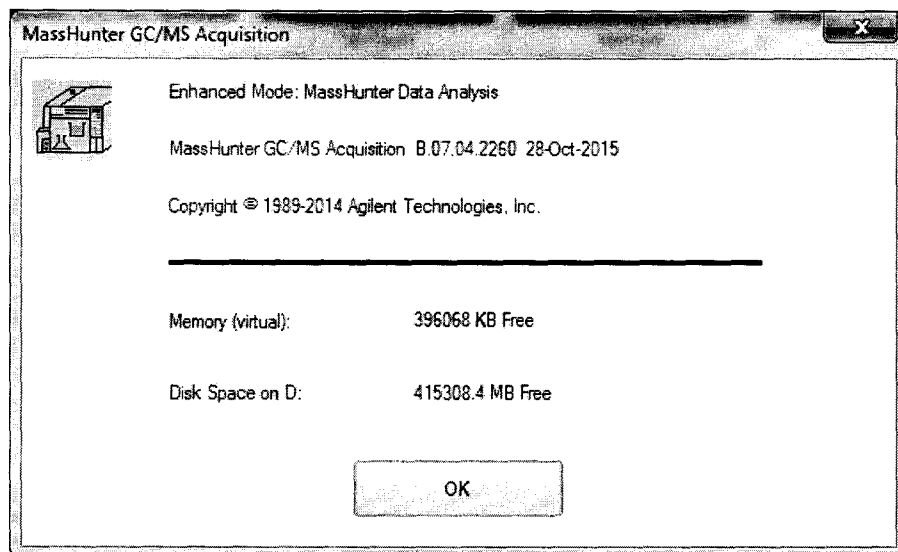


Рисунок 8 - Окно с идентификационными данными программы MassHunter

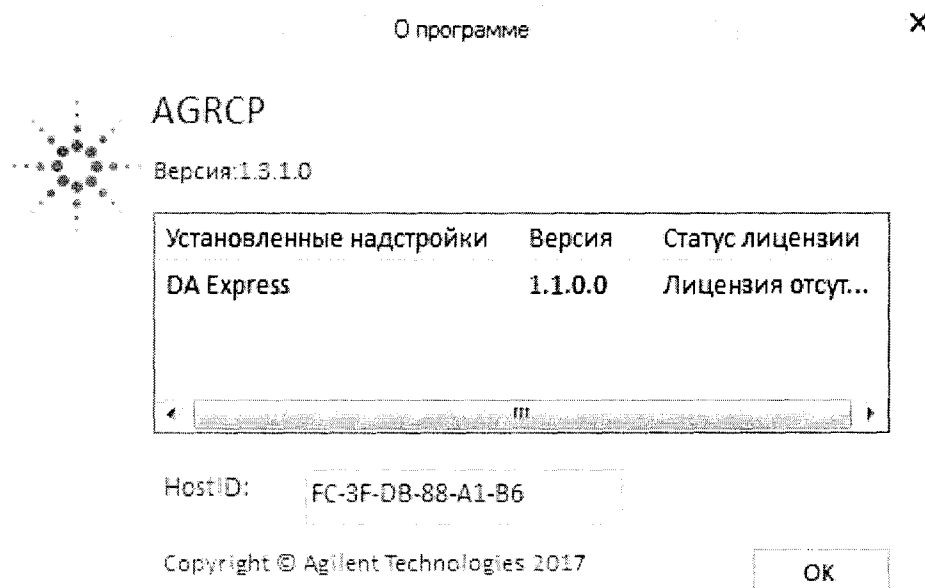


Рисунок 9 - Окно с идентификационными данными программы DA Express.

Хроматограф считается выдержавшим поверку по п. 6.2.1.2, если номера версий ПО соответствуют номерам, указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа или выше (см. таблицу 4).

Таблица 4

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии ПО
OpenLab CDS Chemstation Edition	OpenLab CDS Chemstation Edition	Не ниже С.01
OpenLab CDS EZchrom Edition	OpenLab CDS EZchrom Edition	Не ниже А.04.02.
OpenLab CDS	OpenLab CDS	Не ниже 2.2.
	OpenLab CDS Acquisition	
	OpenLab CDS Data Analysis	
DA Express	DA Express	Не ниже 1.1.
MassHunter	MassHunter GC/MS Acquisition	Не ниже В.07.00

6.2.2. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейфа нулевого сигнала и предела детектирования.

6.2.2.1 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на рабочий режим и принимают его равным максимальной амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. Для определения уровня флуктуационных шумов проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают.

6.2.2.2 За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение средней линии нулевого сигнала в течение 20 минут.

6.2.2.3 Дрейф и шум не должны превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5

Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала

Тип детектора	Уровень флуктуационных шумов (Δ_x), не более	Дрейф нулевого сигнала, не более
ДТП	$5 \cdot 10^{-4}$ В	$55 \cdot 10^{-4}$, В/ч
ПВД	$1 \cdot 10^{-13}$ А	$2,5 \cdot 10^{-12}$, А/ч
ЭЗД	3 Гц	15 Гц/ч
ТИД	$2 \cdot 10^{-13}$ А	$3,5 \cdot 10^{-12}$, А/ч
ПФД	$2 \cdot 10^{-10}$ А	$7,0 \cdot 10^{-9}$, А/ч
ППФД	$1,6 \cdot 10^{-3}$ В	$3 \cdot 10^{-2}$ В
ХДС	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$1,2 \cdot 10^{-9}$, А/ч
ХДА	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$1,2 \cdot 10^{-9}$, А/ч

6.2.3 Определение предела детектирования:

6.2.3.1. Вводят в инжектор-испаритель микрошприцом (или с помощью автосэмплера) 1-10 мкл контрольной смеси либо краном-дозатором $0,1-1 \text{ см}^3$ газовой смеси. Воспроизводят хроматограмму на дисплее/принтере. При использовании капиллярных колонок можно применять для инжектора режим деления потока (сплит). В этом случае, при расчете предела обнаружения, нужно учитывать введенный коэффициент в качестве множителя.

6.2.3.2. По полученной хроматограмме определить площадь пика контрольного вещества (далее — S), выраженный в соответствующих для каждого детектора единицах ($B \times c$, $A \times c$, $\Gamma c \times c$).

6.2.3.3. Вычисляют предел детектирования по формуле:

а) для ПИД, ЭЗД в г/с:

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

б) для ПФД, ТИД, ХДС (по фосфору или сере в метафосе) в г/с:

$$C_{\min} = 0,12 \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S} \quad (2)$$

в) для ХДА (по азоту в метафосе) в г/с:

$$C_{\min} = 0,053 \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S} \quad (3)$$

г) для ДТП: в г/см³

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x \cdot G}{S \times Q} \quad (4)$$

где:

Δ_x – уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика) зафиксированный в соответствии с требованиями п.6.2.2.1.

G – масса введенного контрольного вещества, рассчитанная по формуле (5) для жидких проб и по формуле (6) для газообразных проб, и выраженная в граммах;

0,12 – коэффициент, учитывающий содержание серы (или фосфора) в метафосе;

0,053 – коэффициент, учитывающий содержание азота в метафосе;

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

S – площадь пика (среднее значение по двум измерениям).

д) При использовании жидкой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле

$$G = C_k \times V \quad (5)$$

где: C_k – массовая концентрация контрольного вещества в смеси (в случае жидких проб), г/см³.

V – объём введённой контрольной смеси, см³.

е) При использовании газовой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле:

$$G_r = V_r \frac{0,01 P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273)} \times C_0, \quad (6)$$

где V_r — объём газовой пробы, см³;

P — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль, для сероводорода $M = 34$ г/моль;

C_r — объёмная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

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

t — температура окружающей среды, °С;

$C_0=0,941$ (для сероводорода);

$C_0=1$ (для пропана).

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

6.2.4 Определение отношения сигнал/шум для МСД.

6.2.4.1. Определение выполняется при следующих условиях:

- хромато-масс-спектрометрическая колонка - HP-5MS (5% фенилметилсиликон, 30м/0,25 мм/0,25 мкм);
- вид ионизации – электронный удар;
- ввод пробы осуществляется в режиме «без деления потока»;
- расход газа-носителя (гелия) - 1,2 мл/мин в режиме постоянного потока;
- метод ввода пробы – пульсирующий (создание повышенного давления в испарителе, относительно давления в колонке, при объемном потоке в колонке 1,2 мл/мин);
- давление в испарителе – 175,76 кПа (25psi);
- температура испарителя – 300 °С;
- температура интерфейса МСД – 250 °С;
- температура источника ионов – 230 °С;
- температура квадруполя МСД – 150 °С;
- режим программирования температуры термостата колонок: 45 °С - 2,25 мин, конечная температура 300 °С – 0 мин; скорость нагрева 40 °С/мин.
- режим стандартного сканирования масс от 50 до 350 а.е.м.
- задержка хроматограммы – 5 минут;
- автоматический выбор области шума;
- область шума – 0,5 минут;
- вид шума –RMS;
- сигнал – высота пика.

6.2.4.2. Для определения отношения сигнал/шум используется контрольный раствор гексахлорбензол/изооктан с концентрацией гексахлорбензола 10 мкг/л (10 пг/мм³). Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А к настоящей программе испытаний.

6.2.4.3. Объем вводимой пробы – 1 мм³.

6.2.4.4. Ввести пробу в инжектор микрошприцом (допускается использовать автосамплер) и с помощью программного обеспечения определить отношение сигнал/шум по иону по m/z 283,8. Результат определения будет выведен в суммарном рапорте результатов. Порядок действий при определении указан в приложении В к настоящей методике (ПО MassHunter GC/MS Acquisition и OpenLab CDS).

6.2.4.5. Действия, указанные в п. 6.3.1.5 выполнить еще 4 раза.

6.2.4.6. За значение отношения сигнал/шум принимают наименьшее значение из ряда значений, полученных при выполнении п. 6.3.1.5 и п. 6.3.1.6.

6.2.4.7. Результаты поверки по п.6.2.4 считаются положительными, если отношение сигнал/шум, определенное в п. 6.2.4.6, не менее величин, приведенных в Приложении Б (пункт 2)

6.3. Определение относительного СКО выходного сигнала

6.3.1. Вводят в инжектор-испаритель один и тот же объем в пределах 1-10 мкл жидкой контрольной смеси с помощью микрошприца (автодозатора) или 0,1-1 см³ газовой смеси с помощью крана-дозатора или *газоплотного шприца* и воспроизводят на дисплее хроматограмму.

6.3.2. Фиксируют время удерживания (далее — t_i) и площадь пика контрольного вещества (далее — S_i).

6.3.3. Повторяют операцию пять раз. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

6.3.4. Относительное СКО выходного сигнала (по времени удерживания, высоте и площади пика), выраженное в процентах, вычисляют по формулам 7, 8 и 9 соответственно:

$$S_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

$$S_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

$$S_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (9)$$

6.3.5. Найденные значения не должны превышать пределов допускаемого относительного СКО выходного сигнала, указанных в Приложении №2.

6.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 8 часов

6.4.1. Относительное изменение выходного сигнала δ_t за цикл измерений 8 ч., выраженное в процентах, определяют по формуле:

$$\delta_t = \frac{S_t - S}{S} \times 100 \quad (10)$$

где: S — среднее арифметическое значение¹ выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени.

S_t — среднее арифметическое значение¹ выходного сигнала (площади пика) через 8 часов.

Изменение выходного сигнала δ_t не должно превышать значений, указанных в Приложении Б.

¹ Вычисленное по двум результатам измерений.

7. Оформление результатов поверки

7.1. По результатам поверки оформляется протокол, форма которого указана в Приложении В.

7.2. Хроматографы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признаются годными.

7.3. При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленной формы.

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

Методика приготовления поверочных растворов

Настоящая методика устанавливает методику приготовления контрольных растворов, предназначенных для контроля метрологических характеристик хроматографа.

Средства измерений, материалы и реактивы, необходимые для приготовления поверочных растворов

- весы лабораторные не ниже 2 кл. (ГОСТ Р 53228-2008) с пределом взвешивания 20 или 200 г;
- колбы мерные типа 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 (ГОСТ 1770-74);
- пипетки типа 6-2-1, 6-2-2 6-2-5 (ГОСТ 29227-91);

Стандартные образцы и химические соединения для приготовления поверочных растворов:

- метафос (паратрион-метил) ГСО 11057-2018;
- гамма-ГХЦГ (линдан) ГСО 7889-2001;
- гексадекан ГСО 7289-96;
- стандартный образец состава гексахлорбензола ГСО 9106-2008.

Растворители:

- гексан "ХЧ" по ТУ 2631-003-05807999-98.
- изооктан эталонный по ГОСТ 1433-83

1 Процедура приготовления поверочных растворов

1.1 Растворы в диапазоне от 1 до 10 мг/см³ готовят объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества (C_1) определяют по формуле:

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

где m_i — масса контрольного вещества, мг;
 V — объем приготовленного раствора, см³.

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

1.3 Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более, чем на 4 °С.

1.4 Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 см³. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

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

1.6 Вычисляют массу контрольного вещества (m) в мг

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

1.7 В колбу с контрольным веществом вводят от 20 до 25 см³ растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см³. Тщательно перемешивают раствор.

1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по п.1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного вещества от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/см^3 готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формулам:

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

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

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

где n — номер ступени разбавления исходного раствора с концентрацией C_0 .

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

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.

1.11 В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см^3 и тщательно перемешивают.

2 Хранение поверочных растворов

А.2.1 Поверочные растворы хранят в чистых склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от $4 \text{ }^\circ\text{C}$ до $8 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

3. 2. При использовании средств измерений и стандартных образцов и реактивов, указанных в п.1. настоящего приложения, относительная погрешность поверочного раствора, приготовленного по данной методике, не превышает $\pm 5 \%$.

2.1. Расшифровка сокращенных названий детекторов

- ДТП — детектор по теплопроводности;
- ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
- ЭЗД — электронно-захватный детектор;
- ТИД — термоионный детектор;
- ПФД — пламенно-фотометрический детектор;
- ППФД-пульсирующий пламенно-фотометрический детектор;
- ХДС — хемилюминесцентный детектор для определения серы;
- ХДА — хемилюминесцентный детектор для определения азота;
- МСД — масс-спектрометрический детектор.

2.2. Метрологические характеристики хроматографов

1 Предел детектирования и предельное допускаемое значение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы (в зависимости от типа детектора):

Детектор	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более	Предел детектирования, не более / отношение сигнал/шум (для МСД), не менее	Контрольное вещество	Предельное допускаемое значение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 8 часов (по площади пика), %
ДТП	$5 \cdot 10^{-4}$ В	$5 \cdot 10^{-10}$ г/см ³	Гексадекан Пропан ¹	±5,0
ПИД	$1 \cdot 10^{-13}$ А	$4,5 \cdot 10^{-12}$ г/с	Гексадекан Пропан ¹	±5,0
ЭЗД	3 Гц	$1,0 \cdot 10^{-14}$ г/с	Линдан	±8,0
ТИД	$2 \cdot 10^{-13}$ А	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по фосфору) $8 \cdot 10^{-12}$ г/с (по азоту)	Метафос	±8,0
ПФД	$2 \cdot 10^{-10}$ А	$1,0 \cdot 10^{-12}$ г/с (по фосфору) $3,0 \cdot 10^{-11}$ г/с (по сере)	Метафос Сероводород ¹	±10,0
ППФД	$1,6 \cdot 10^{-3}$ В	$1,0 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере) $1,0 \cdot 10^{-13}$ г/с (по фосфору)	Метафос Сероводород ¹	±10,0

¹ При вводе пробы с помощью газового крана или газоплотного шприца.

ХДС	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$1,5 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере)	Мегафос Сероводород ¹	±10,0
ХДА	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$9 \cdot 10^{-12}$ г/с (по азоту)	Мегафос	±10,0

2. Чувствительность детектора МСД

Наименование характеристики	Значение характеристики
Чувствительность (отношение сигнал/шум), не менее:	
- с турбомолекулярным насосом и высокоэффективным источником (НЕС)	600:1
- с турбомолекулярным насосом и ионным источником (Extractor)	300:1
- с турбомолекулярным или диффузионным насосом и стандартным ионным источником	100:1

3 Относительное СКО выходного сигнала (в зависимости от детектора), %, не более:

Детектор	Относительное СКО выходного сигнала (в зависимости от детектора), %, не более			
	Автоматическое дозирование пробы		Ручное дозирование пробы	
	По времени удерживания	По площади пика	По времени удерживания	По площади пика
ДТП	0,2	3,0	0,3	4,0
ПВД	0,2	3,0	0,3	4,0
ЭЗД	0,3	4,0	0,4	6,0
ТИД	0,3	4,0	0,4	6,0
ПФД	0,3	6,0	0,4	8,0
ППФД	0,3	10,0	0,4	12,0
ХДС	0,3	6,0	0,4	8,0
ХДА	0,3	6,0	0,4	8,0
МСД	3,0	8,0	4,0	10,0

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Порядок действий по получению отчета с использованием программы

MassHunter /QualitativeAnalysers :

- OpenDataFiles (загружаем требуемые сигналы).
- Calculate signal-to-Noise-Hiht-AutoRMS-Automatic noise region detection-Noiceregionboundary (starttime 0 min, endtime 10 мин, noiseregionwidth 0,0 min) - (рассчитываем отношение сигнал/шум)
- Configuration-ChromatogramDisplayOption-PeaklabelsRetentionTime/Area (выводим данные о времени удерживания и площади на экран)
- вносим данные в сводный отчет Excel:

RT	Area	Height	
7,656	186666,11	179413,28	
7,649	194948,10	176488,50	
7,649	191410,43	170336,48	
7,649	195038,88	169851,99	
7,649	194015,03	170894,15	
Average	7,65	192415,71	173396,88
SD	0,00	3532,72	4299,74
RSD	0,04	1,84	2,48

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(РЕКОМЕНДУЕМО)

ПРОТОКОЛ

Хроматограф газовый _____ ЗАВ.№ _____
Принадлежит _____ ИНН _____
Детектор _____

Поверка проведена по :

Методике поверки _____

МВИ _____

Контрольное вещество _____

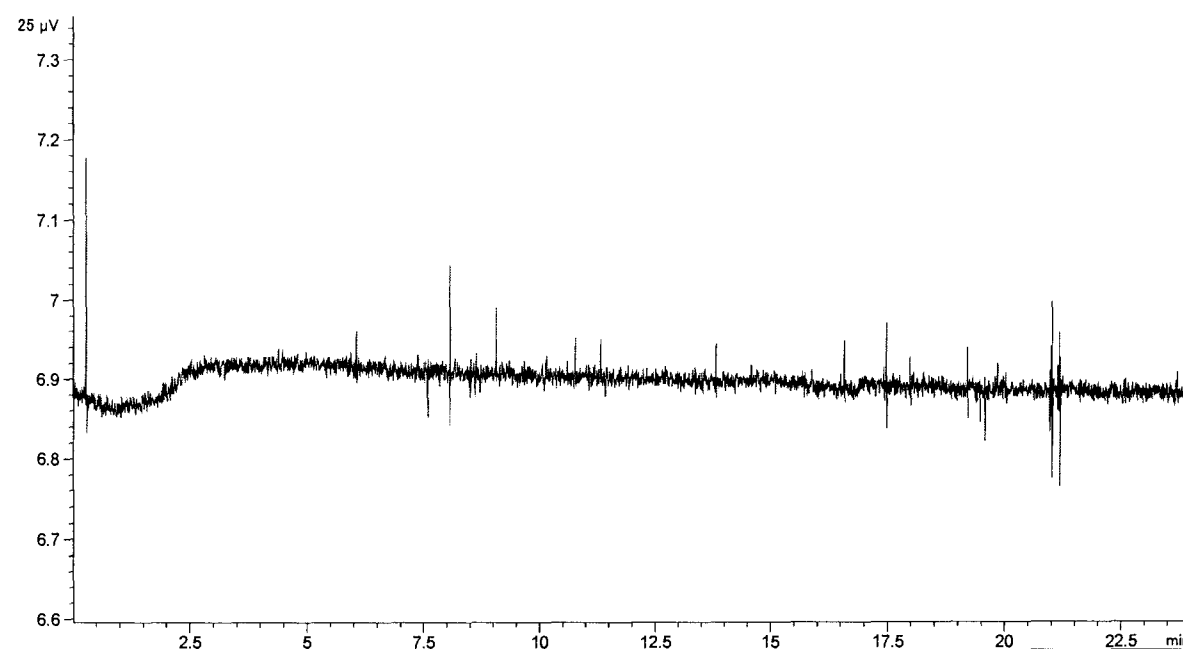


Рис. 1 Копия экрана с хроматограммой нулевого сигнала (без ввода пробы)

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Результат определения значения дрейфа нулевого сигнала ¹	Допускаемое значение дрейфа нулевого сигнала, не более ¹	Результат определения уровня флуктуационных шумов ¹	Допускаемое значение уровня флуктуационных шумов, не более ¹

Определение предела детектирования

Результат определения предела детектирования	Допускаемое значение предела детектирования, не более

Данные для расчета предела детектирования

Амплитуда (размах) шума (из графика): _____ В (А, Гц)
 Среднее значение площади пика² : _____ В (А, Гц)×с
 Среднее значение высоты пика¹: _____ В (А, Гц)
 Массовая концентрация (объемная доля) контрольного вещества в контрольном растворе (газовой смеси) : _____ мг (мкг)/л, %
 Объем введенной пробы: _____ мкл
 Объемный расход газа-носителя: _____ см³/с

Значение предела детектирования: _____ (г/см³, г/с, млрд⁻¹)

Определение отношения сигнал/шум (для МСД)

Результат определения отношения сигнал/шум	Допускаемое значение отношения сигнал/шум, не менее

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r) и относительного изменения выходного сигнала (δ) за 8 ч непрерывной работы.

Серия измерений №1

№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)	Высота пика (H)
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

¹ Размерность в зависимости от типа детектора.

² Среднее по двум измерениям.

Серия измерений №2

№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)	Высота пика (h)
1.			
2.			
3.			

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по высоте пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты расчета относительного изменения выходного сигнала (δ) за цикл измерений 8 ч
(по площади пика).

Допускаемое значение (δ), %, не более	Результат определения значения (δ), %