

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»

А.Н. Пронин

М.п. «20» января 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений
Хроматографы газовые Agilent серии 8800

Методика поверки

МП-242-2370-2020

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

А.В. Колобова

Инженер 1 кат.
ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"

Л.А. Ерофеевская

г. Санкт-Петербург
2020

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые Agilent серии 8800 моделей 8860 GC System и 8890 GC System (далее — хроматографы) выпускаемые «Agilent Technologies, Inc.», США, «Agilent Technologies Shanghai Co. Ying Lun Road Ltd», Китай и предназначенные для измерений содержания компонентов, входящих в состав анализируемых проб веществ и материалов в соответствии с методиками измерений и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввоза на территорию РФ и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации..

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.

1.3. Методикой поверки допускается проведение поверки меньшего количества детекторов из состава хроматографа с обязательным указанием в свидетельстве о поверке сведений о поверенных детекторах.

1.4 Для снятия данных при поверке допускается участие сервис-инженера фирмы-изготовителя или его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего хроматограф (под контролем поверителя).

2. Средства поверки

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

Средства измерений:

- весы лабораторные высокой точности с максимальной нагрузкой 20 или 200 г;
- микрошприцы «Газохром –101», объемом $1 \cdot 10^{-3}$ см³, ТУ 25.05-2152-75¹;
- микрошприцы МШ-10М, вместимостью $10 \cdot 10^{-3}$ 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:

- ГСО 7289-96 (стандартный образец состава гексадекана);
- ГСО 11057-2018 (стандартный образец состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в изооктане);
- ГСО 8890-2007 (стандартный образец состава пестицида гамма-ГХЦГ (линдана));
- ГСО 9106-2008 (стандартный образец состава пестицида гексахлорбензола).

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 1 до 100 млн⁻¹, имеющие относительную погрешность аттестации не более $\pm 10\%$ (например: ГСО 10771-2016).
- Стандартные образцы состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы с диапазоном аттестованных значений молярной доли метана (в гелии) от 5 до 15 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	Объемная 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			
ГИПВД	метан/гелий	от 5 до 15	10	10772-2016

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 А 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	$(3,0-5,0) \times 10^{-5}$
АФД	Метафос (метилпаратион)/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$
ПФД, ПППФД	Метафос (метилпаратион)/изооктан	$(1,5-2,0) \times 10^{-3}$
ХДС	Метафос (метилпаратион)/изооктан	$(0,2-0,5) \times 10^{-3}$
ХДА	Метафос (метилпаратион)/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 °С.

4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25 °С) от 20 до 80 %.

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.

Рекомендуемое время выхода детектора на рабочий режим:

- ДТП, ПИД, ГИПРД, ПФД, ППФД – 0,5-2 ч
- ЭЗД, АФД, ХДС, ХДА, МСД – 4-24 ч

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 8860 GC System – На сенсорном экране на передней панели хроматографа выбрать значок «Настройки», на экран будет выведена информация о встроенном ПО (FV Revision). Версия встроенного ПО должна быть не ниже 1.0.61. Копия экрана приведена на рисунке 1.

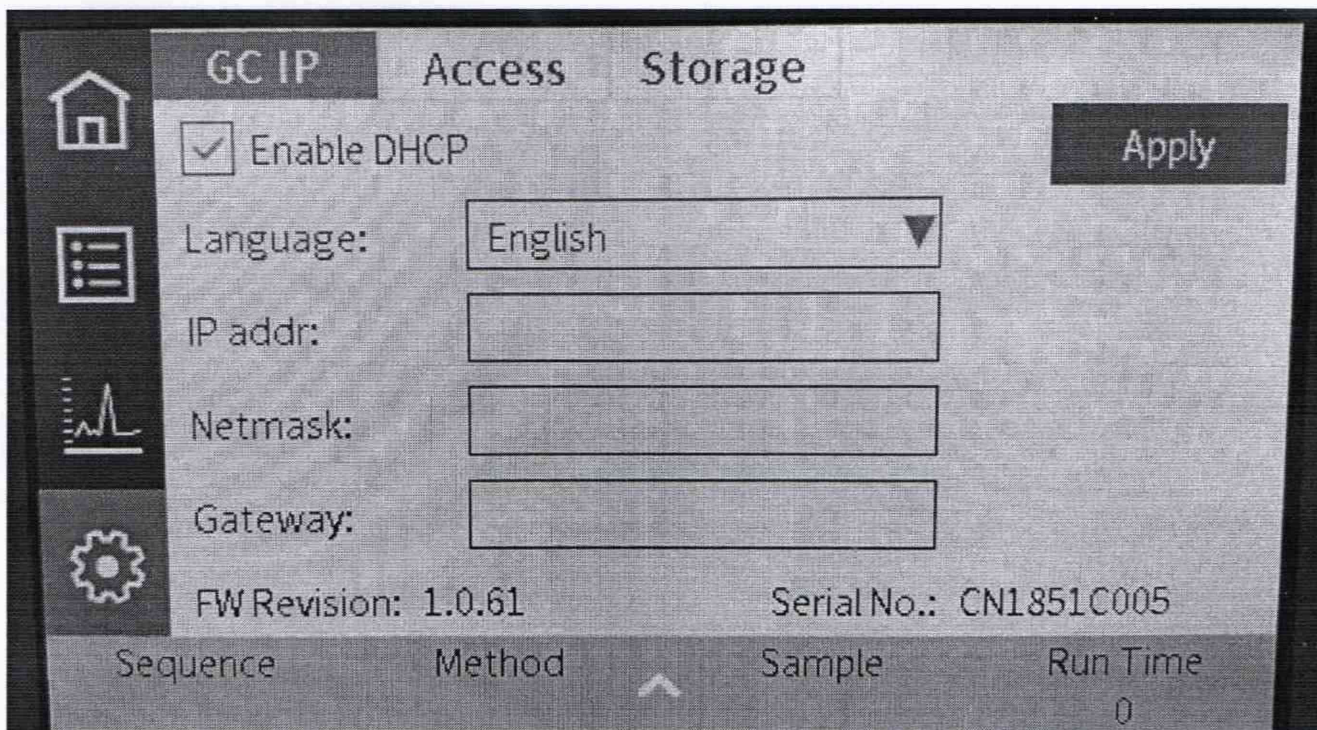


Рисунок 1 – Окно с идентификационными данными встроенного ПО модели 8860 GC System

Для модели 8890 GC System – просмотр версии встроенного ПО осуществляется с панели управления прибора. Нажимаем Settings, затем About. Версия встроенного ПО должна быть не ниже 1.0.61. Копия экрана приведена на рисунке 2.

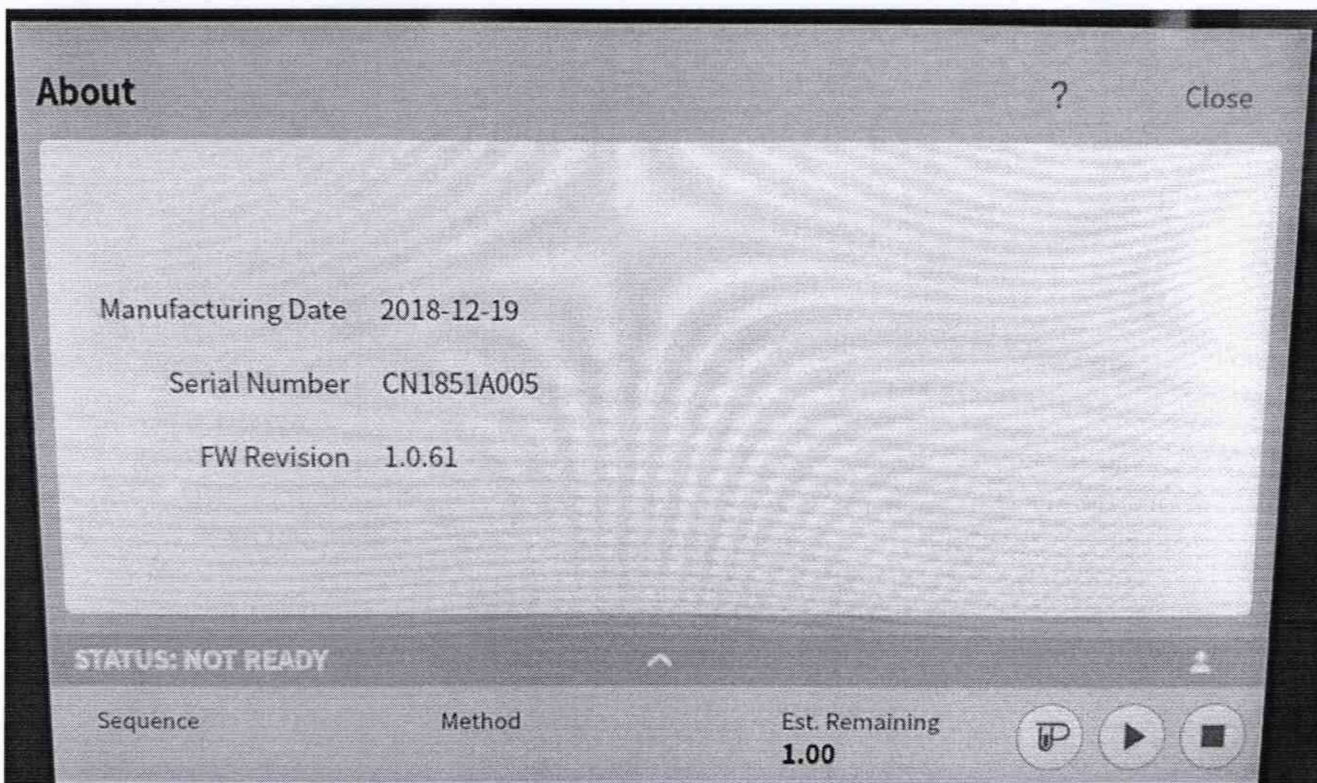


Рисунок 2 – Окно с идентификационными данными встроенного ПО модели 8890 GC System

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

Определение осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде 'Help' (или «?» для OpenLab CDS). 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 – 10.

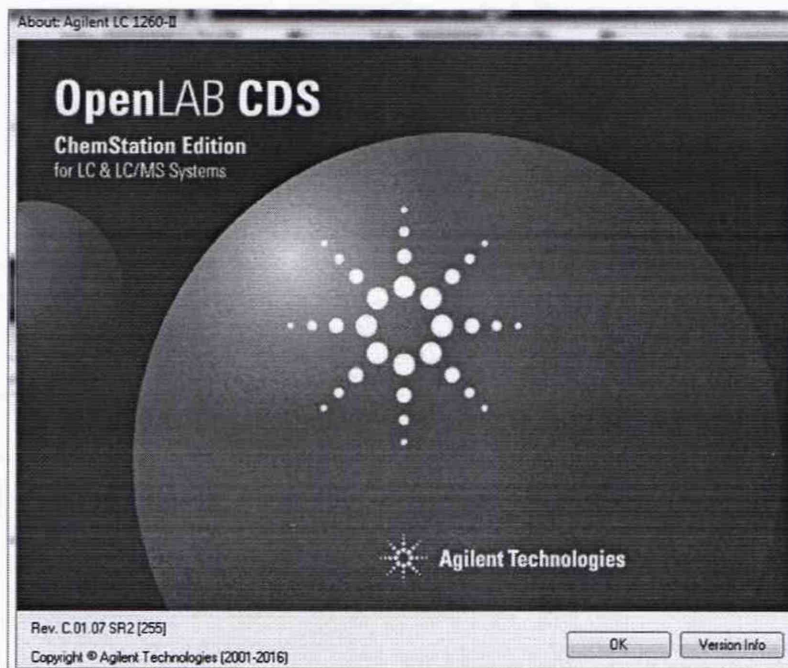


Рисунок 3 - Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Chemstation Edition

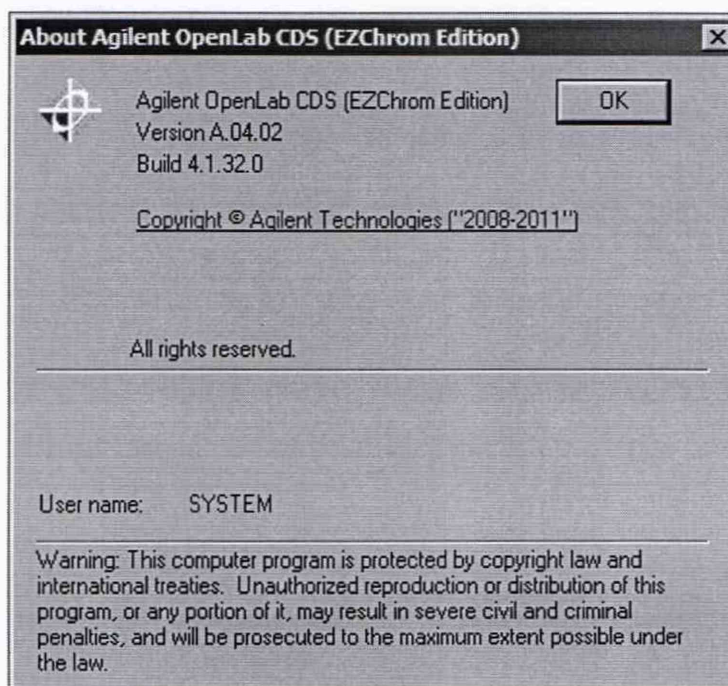


Рисунок 4 – Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS EZChrom Edition



Рисунок 5 – Варианты окон с идентификационными данными ПО OpenLab CDS

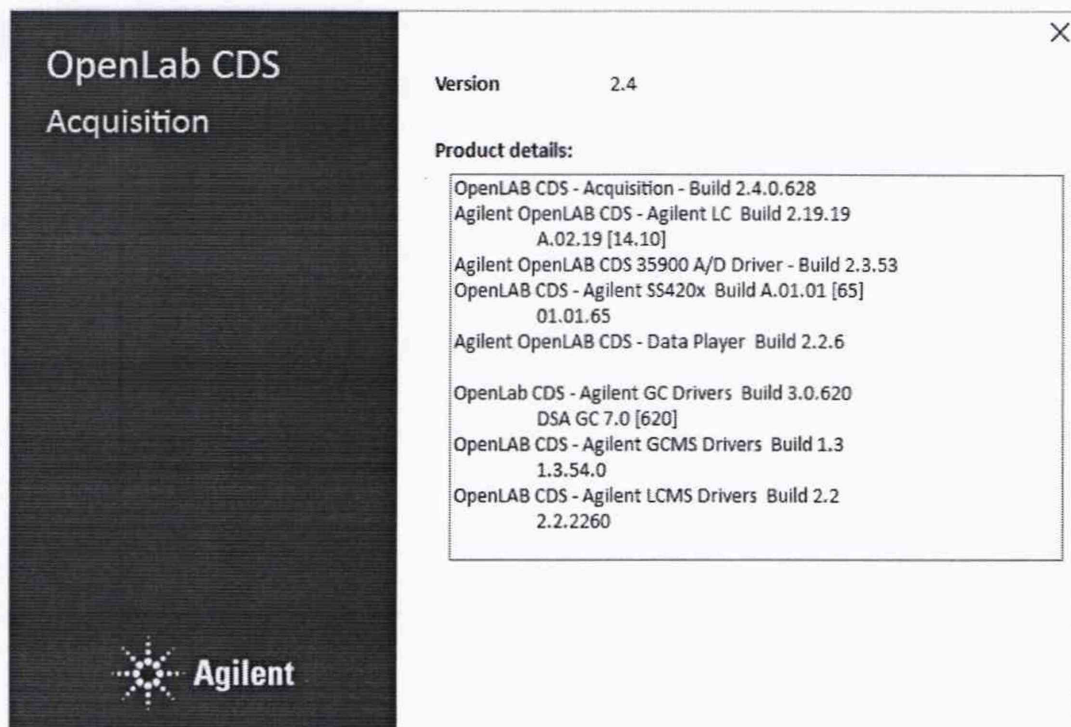


Рисунок 6 – Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Acquisition

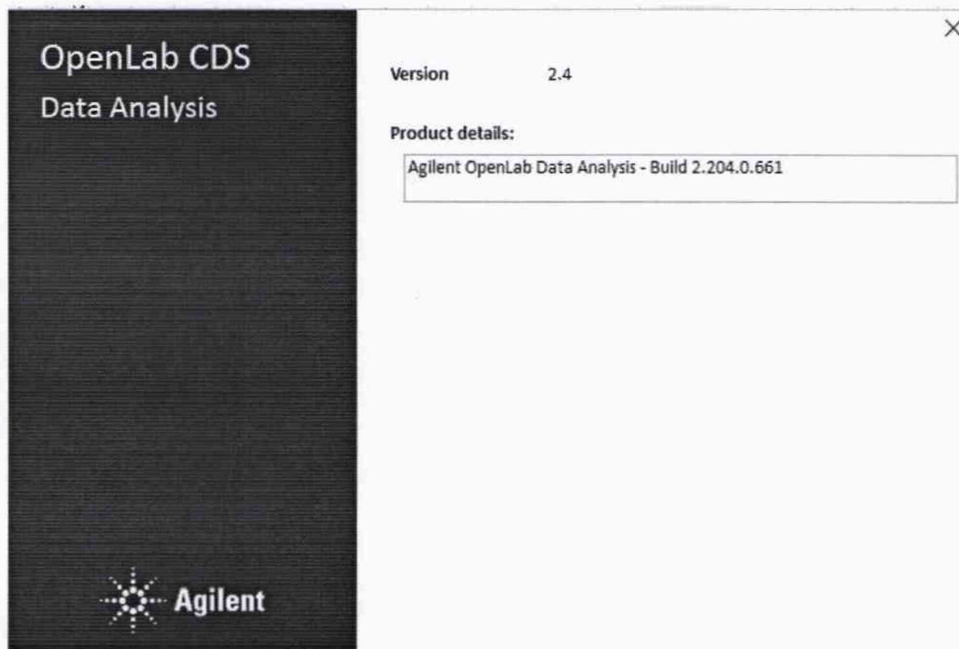


Рисунок 7 – Окно с идентификационными данными ПО OpenLab CDS Data Analysis

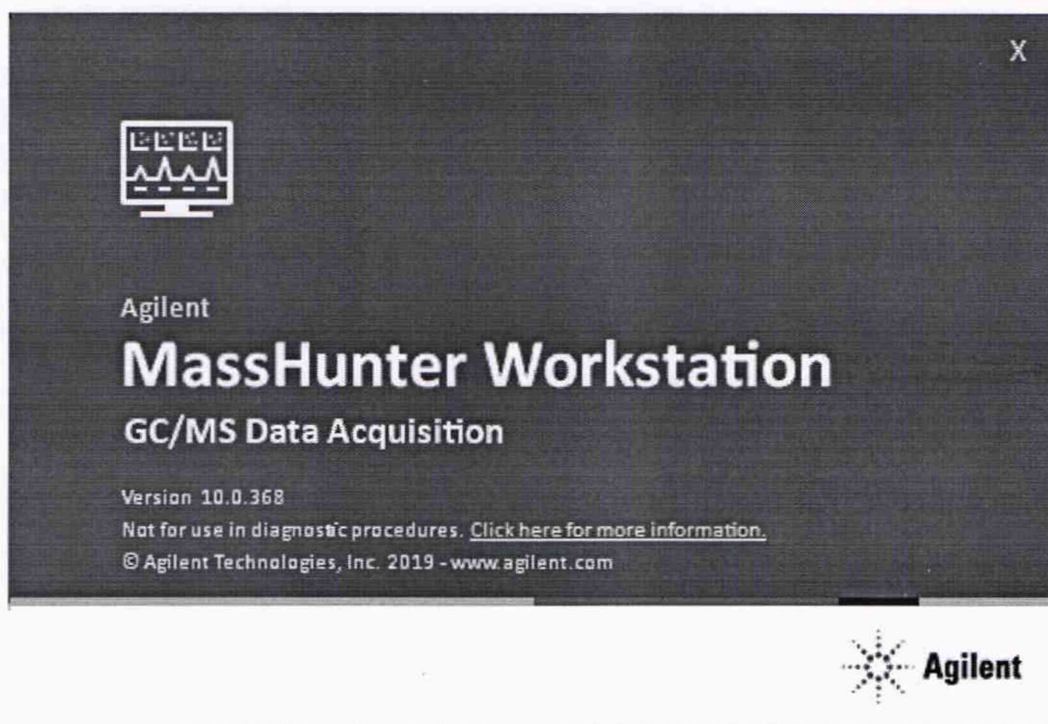


Рисунок 8 – Окно с идентификационными данными программы MassHunter

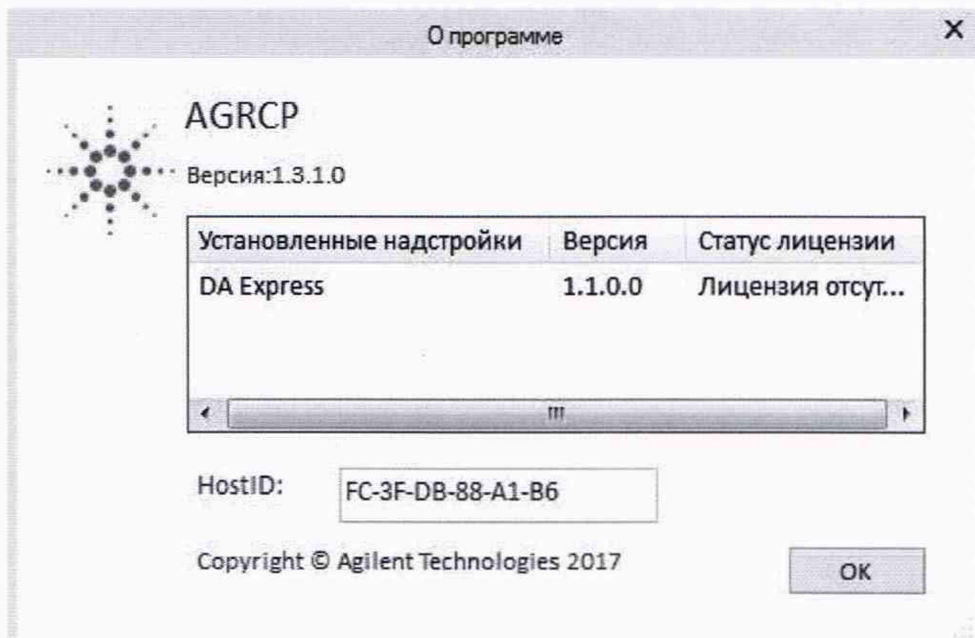


Рисунок 9 – Окно с идентификационными данными программы DA Express.

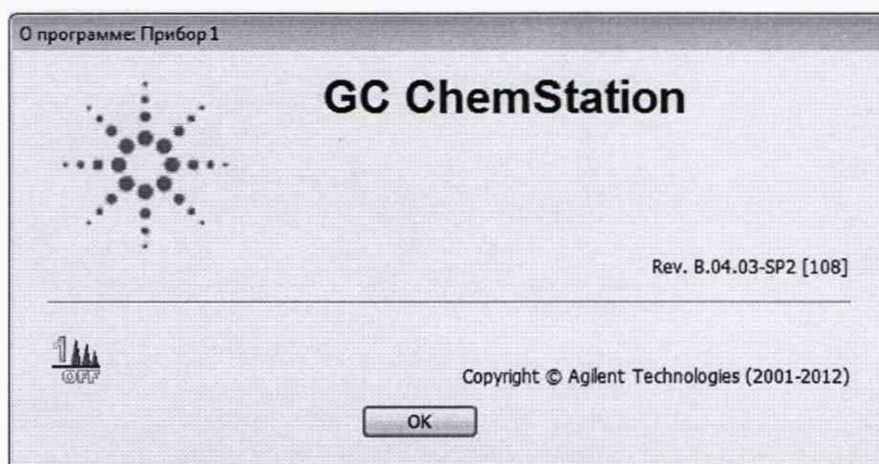


Рисунок 10 – Окно с идентификационными данными программы ChemStation

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
ChemStation	ChemStation	Не ниже В.04.
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
АФД	$2 \cdot 10^{-13}$ 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
ГИПРД	$2 \cdot 10^{-11}$ А	$5 \cdot 10^{-10}$ А/ч
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 S). В этом случае, при расчете предела обнаружения, нужно учитывать введенный коэффициент в качестве делителя (S+1).

6.2.3.2. По полученной хроматограмме определить площадь пика контрольного вещества (далее —S), выраженный в соответствующих для каждого детектора единицах (В × с, А × с, Гц × с).

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, ППФД, АФД, 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, АФД (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

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

д) для ГИПРД в млн⁻¹:

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta_x \cdot C}{H} \quad (5)$$

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;

H – высота пика;

C - концентрация контрольного вещества в газовой смеси, млн⁻¹.

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 — объем газовой пробы, см³;

P — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса. Для пропана $M= 44$ г/моль, для сероводорода $M= 34$ г/моль, для метана $M= 16$ г/моль;

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

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

t — температура окружающей среды, °С;

$C_0=0,941$ (для сероводорода);

$C_0=1$ (для пропана, метана).

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

6.2.4 Определение отношения сигнал/шум для МСД.

6.2.4.1. Определение выполняется при следующих условиях:

--одноквадрупольный:

- 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.

--трехквадрупольный:

- капиллярная колонка - HP-5MS (5% фенилметилсиликон, 30м/0,25 мм/0,25 мкм);

- вид ионизации – электронный удар;

-расход газа-носителя (гелия) - 1,2 мл/мин в режиме постоянного потока;

- температура испарителя – 250 °С;

- метод ввода пробы в испарителе – пульсирующий, без деления потока (создание повышенного давления в испарителе, относительно давления в колонке, при объемном потоке в колонке 1,2 мл/мин); давление импульса в испарителе – 175,76 кПа (25 psi) в течение 0,75 мин;

-режим программирования температуры термостата колонок: 80 °С - 1 мин, конечная температура 220 °С – 1 мин; скорость нагрева 20 °С/мин.

- температура интерфейса МСД – 250 °С;
- температура источника ионов – 230 °С;
- температура квадруполя МСД – 150 °С;
- режим наблюдения мультиреакций MRM.

-параметры MRM – перехода : по родительскому иону отношение m/z 284 по дочернему иону отношение m/z 214, окно изоляции ионов – наиболее широкое, энергия ячейки соударения 35 В.

- задержка включения филамента – 2,5 мин;
- автоматический выбор области шума;
- вид шума – RMS;
- область шума – 1 мин.;
- сигнал – высота пика.

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

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. 6.2.4.4 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 и площади пика), выраженное в процентах, вычисляют по формулам 7, 8 и 9 соответственно:

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

$$S_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

6.3.5. Найденные значения не должны превышать пределов допустимого относительного СКО выходного сигнала, указанных в Приложении Б.

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:

$$\delta_t = \frac{S_t - S}{S} \times 100 \quad (9)$$

где: S — среднее арифметическое значение¹ выходного сигнала (площади пика или времени удерживания) в начальный момент времени (измерение проводят не менее пяти раз).

S_t — среднее арифметическое значение¹ выходного сигнала (площади пика или времени удерживания) через 8 часов (измерение проводят не менее пяти раз).

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

7. Оформление результатов поверки

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

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.

¹ Вычисленное по двум результатам измерений.

Методика приготовления поверочных растворов

Диапазон содержания контрольных компонентов в поверочных раствора от 0,000005 до 0,3 мг/см³. Относительная погрешность приготовления растворов не превышает 5 %.

1. Средства измерений, материалы и реактивы.

Пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) ГОСТ 29227-91;
 Колбы мерные 2-100 (25, 50) -2 ГОСТ 1770-91;
 Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.
 Гексадекан ГСО 7289-96;
 Линдан ГСО 1855-91;
 Метафос (метилпаратион в изооктане) ГСО 11057-2018.
 Н-гексан "ХЧ"» ТУ 2631-005-45579693-2001;
 Изооктан "ХЧ" ТУ 2631-008-45579693-2002

2. Процедура приготовления поверочных растворов

2.1. Растворы с массовой концентрацией 1 мг/см³ приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_i) определяют по формуле:

$$C_0 = m_i / V \quad A1$$

где: m_i - масса контрольного компонента, мг;

V - объем приготовленной смеси, см³.

2.2. Исходные вещества, используемые для приготовления растворов, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

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

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

2.5. В мерную колбу вносят около 100 мг контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

2.6. Вычисляют массу контрольного компонента (m) в мг.

$$m_i = m_2 - m_1 \quad A2$$

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

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

2.9. Растворы с массовой концентрацией контрольного компонента менее 1 мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам:

$$C_1 = C_0 \cdot V_1 / 100 \quad A3$$

$$C_2 = C_1 \cdot V_2 / 100 \quad A4$$

$$C_n = C_{n-1} \cdot V_n / 100 \quad A5$$

где: n - номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с массовой концентрацией C_0 .

V_1, V_2, V_n - аликвоты раствора с концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, см³.

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

2.11. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят аликвоту разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 мл и тщательно перемешивают.

3. Хранение поверочных растворов.

3.1. Раствор хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре от 4 до 8 °С. Перед введением в хроматограф растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 1 часа. Срок хранения исходного раствора от 3 до 5 дней.

2.1. Расшифровка сокращенных названий детекторов

- ДТП — детектор по теплопроводности;
- ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
- ЭЗД — электронно-захватный детектор;
- АФД — азотно-фосфорный детектор (термоионный детектор);
- ПФД — пламенно-фотометрический детектор;
- ППФД - пульсирующий пламенно-фотометрический детектор;
- ГИПРД - гелиевый ионизационный пульсирующего разряда детектор;
- ХДС — хемилюминесцентный детектор для определения серы;
- ХДА — хемилюминесцентный детектор для определения азота;
- МСД – масс-спектрометрический детектор.

2.2. Метрологические характеристики хроматографов

Таблица 1 – Метрологические характеристики (уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, предел детектирования и предельное допустимое значение относительного изменения выходного сигнала за цикл измерений 8 часов)

Детектор	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более	Дрейф нулевого сигнала, не более	Предел детектирования, не более	Контрольное вещество
ДТП	$5 \cdot 10^{-4}$ В	$55 \cdot 10^{-4}$, В/ч	$5 \cdot 10^{-10}$ г/см ³	Гексадекан Пропан ¹
ПИД	$1 \cdot 10^{-13}$ А	$2,5 \cdot 10^{-12}$, А/ч	$4,5 \cdot 10^{-12}$ г/с	Гексадекан Пропан ¹
ЭЗД	3 Гц	15 Гц/ч	$1,0 \cdot 10^{-14}$ г/с	Линдан
АФД	$2 \cdot 10^{-13}$ А	$3,5 \cdot 10^{-12}$, А/ч	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по фосфору) $8 \cdot 10^{-12}$ г/с (по азоту)	Метилпаратион (метафос)
ПФД	$2 \cdot 10^{-10}$ А	$7,0 \cdot 10^{-9}$, А/ч	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по фосфору) $3 \cdot 10^{-11}$ г/с (по сере)	Метилпаратион (метафос) Сероводород ¹
ППФД	$1,6 \cdot 10^{-3}$ В	$3 \cdot 10^{-2}$ В	$1 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере) $1 \cdot 10^{-13}$ г/с (по фосфору)	Метилпаратион (метафос) Сероводород ¹
ГИПРД	$2 \cdot 10^{-11}$ А	$5 \cdot 10^{-10}$ А/ч	100 млрд ¹ (по метану)	Метан ¹
ХДС	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$1,2 \cdot 10^{-9}$, А/ч	$1,5 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сере)	Метилпаратион (метафос) Сероводород ¹
ХДА	$5 \cdot 10^{-11}$ А	$1,2 \cdot 10^{-9}$, А/ч	$9 \cdot 10^{-12}$ г/с (по азоту)	Метилпаратион (метафос)

¹ При вводе пробы с помощью газового крана или газоплотного шприца

Таблица 2 – Метрологические характеристики детектора МСД

Наименование характеристики	Значение
Диапазон массовых чисел, а.е.м. - моноквадрупольный - трехквадрупольный	от 1,6 до 1050 от 10 до 1050
Чувствительность (отношение сигнал/шум), не менее: - моноквадрупольный -- с турбомолекулярным насосом и высокоэффективным источником (НЕС) -- с турбомолекулярным насосом и ионным источником (Extractor) -- с турбомолекулярным или диффузионным насосом и стандартным ионным источником - трехквадрупольный -- с турбомолекулярным насосом и высокоэффективным источником (НЕС) -- с турбомолекулярным насосом и ионным источником (Extractor)	600:1 300:1 100:1 4000:1 2000:1

Таблица 3 – Относительное СКО выходного сигнала

Детектор	Относительное СКО выходного сигнала, %, 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
ГИПРД	-	-	0,5	8,0
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

Таблица 4 – Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы

Детектор	Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы, %, не более	
	По времени удерживания	По площади пика
ДТП	0,8	5
ПВД	0,8	5
ЭЗД	1	8
ТИД	1	8
ПФД	1	10
ППФД	1	14
ГИПРД	1	10
ХДС	1	10
ХДА	1	10
МСД	4	10

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Порядок действий по получению отчета с использованием программы

MassHunter /QualitativeAnalysers :

- OpenDataFiles (загружаем требуемые сигналы).
- Calculate signal-to-Noise-Hiht-AutoRMS-Automatic noiseregion detection-Noiseregion boundary (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	Heigth	
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

(РЕКОМЕНДУЕМОЕ)

ПРОТОКОЛ

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

Поверка проведена по :

Методике поверки _____

МВИ _____

Контрольное вещество _____

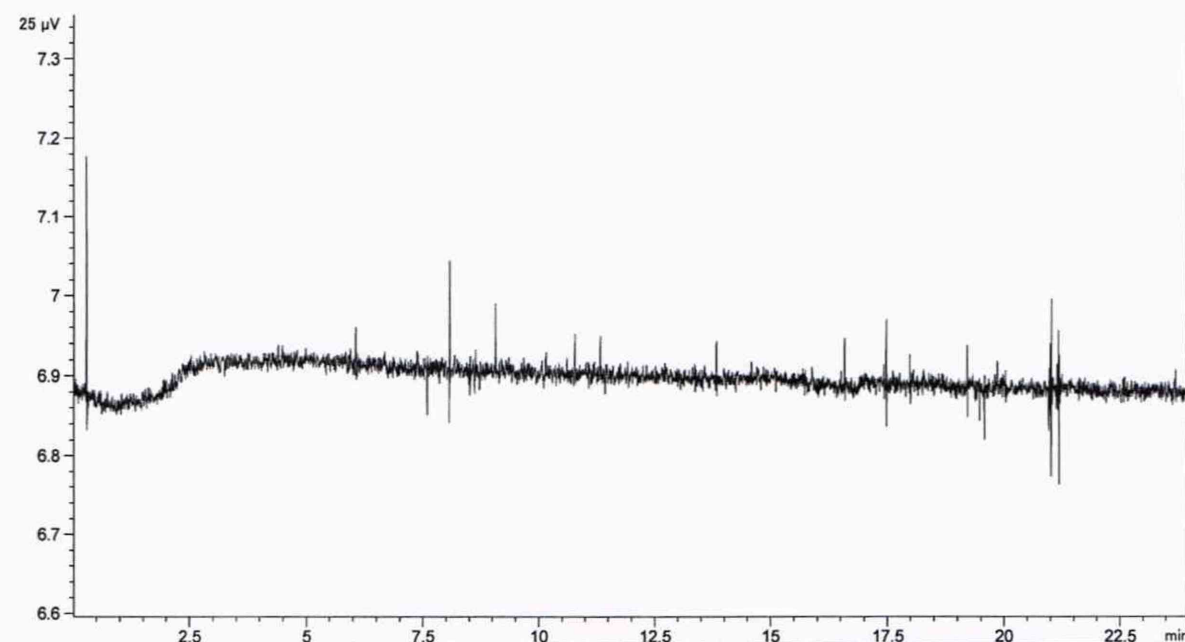


Рис. 1 Копия экрана с хроматограммой нулевого сигнала (без ввода пробы)

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), %