ГОССТАНДАРТ РФ

РОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ (ВНИИМС)



УТВЕРЖДАЮ
Директор института
К.Т.Н.
А.И.Асташенков
1996 г.

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МИ 2402-97

Москва – 1996

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНЫ

Всесоюзным научно–исследовательским институтом метрологической службы (ВНИИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ

Фаткудинова Ш.Р.

ПОДГОТОВЛЕНЫ К УТВЕРЖДЕНИЮ

отделом метрологического обеспечения аналитического контроля химического состава веществ и материалов ВНИИМС

Настоящая рекомендация распространяется на хроматографы аналитические газовые лабораторные (далее – хроматографы) по ГОСТ 26703 и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

1.2. При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

секундомер класса точности 1 по ГОСТ 5072;

источник регулируемого напряжения типа ИРН–64, диапазон напряжений 0–100 мВ;

источник малых токов типа ИТ–12: погрешность $\pm(0{,}015 + 0{,}1\frac{I_к}{I_x})\%$,

где $I_к$ – верхний предел измерений по шкале; I_x – значение измеряемого тока;

цифровой вольтметр типа Щ1513: погрешность 0,02/0,005;

потенциометр типа ПП–63 класса точности 0,05 по ГОСТ 9245;

потенциометр типа КСП4 класса точности 0,5, диапазон измерений – 0,1 – 0,9 мВ;

металлическая линейка класса точности 1 по ГОСТ 427;

лупа типа ЛИ–3 – 10Х по ГОСТ 8309;

микрошприц типа "Газохром–101", объемы доз $0{,}5\cdot10^{-3}$ и $1{,}0\cdot10^{-3}$ см^3, погрешность дозирования 2%;

смесь пропана с гелием или азотом, диапазон объемной доли пропана 0,19–3,3%, погрешность аттестации 10%;

линдан ГСО 1855;

метафос ГСО 1854;

гексан по ТУ 6–09–3375;

гептан по ГОСТ 25828;

нонан по ТУ 6–09–3731–74.

Допускается применять другие средства поверки, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящем стандарте.

1.3. При проведении поверки применяют следующие вспомогательные средства поверки:

бюретка типа 1–2–100–0,2 по ГОСТ 20292;

термометр типа ТЛ4 № 2 по ГОСТ 215;

психрометр типа ПБ–1БМ по ГОСТ 6353;

газохроматографическая колонка по ГОСТ 16285;

газообразный гелий (99–99,5%);

азот особой чистоты по ГОСТ 9293;
технический азот по ГОСТ 9293;
технический водород марки А по ГОСТ 3022;
технический воздух по ГОСТ 17433–80 или ГОСТ 11882;
активная окись алюминия А–1 по ГОСТ 8136;
хроматон N = AW DMCS, фракция 0,25–0,3 мм;
жидкая фаза SE – 30.

Наименование операции	Номер пункта рекомендации	Обязательность проведения операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	эксплуатации и хранении
Внешний осмотр	3.1.	Да	Да	Да
Опробование	3.2	Да	Да	Да
Определение метрологических характеристик:	3.3			
определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	3.3.1	Да	Да	Да[2]
определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа	3.3.2	Да[1]	Да	Да[2]
определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала	3.3.3	Да	Да	Да[2]
определение погрешности результатов измерений	3.3.4	Нет	Нет	Да[3]

1) Для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям.

2) При отсутствии нормативной документации по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом.

3) При наличии нормативной документации по ГОСТ 8.563 на методику выполнения измерений хроматографом.

2. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

2.1. При проведении поверки соблюдают нормальные условия по ГОСТ 26703.

2.2. Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

приготовление контрольных смесей (приложение 2);

подготовка колонок;

проверка герметичности газовых линий хроматографа.

Подготовительные работы выполняют в соответствии с указаниями, изложенными в нормативной документации на хроматограф конкретного типа далее – (НД).

2.3. Требования безопасности – по ГОСТ 26703.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;

четкость маркировки;

исправность механизмов и крепежных деталей.

3.2. Опробование

3.2.1. Опробование осуществляют в соответствии с требованиями НД. Хроматограф включают и после выхода на режим определяют дрейф нулевого сигнала, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала и предел детектирования.

3.2.2. Дрейф и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют при соблюдении условий, указанных в НД.

Измерения выполняют на наиболее чувствительном поддиапазоне измерений. Рекомендуемая скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

3.2.3. Дрейф нулевого сигнала принимают равным наибольшему смещению нулевого сигнала в течение 1 ч.

3.2.4. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с.

В случае отсутствия повторяющихся колебаний нулевого сигнала уровень флуктуационых шумов нулевого сигнала считают равным 0,5% конечного значения шкалы прибора, измеряющего выходной сигнал детектора или усилителя, подключенного к выходу детектора.

3.2.5. Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора (в амперах или вольтах) определяют по формулам

$$\Delta_x = \frac{\Delta_x \cdot I^0_{вх} \cdot K_y}{U^0_{вых}}, \qquad (1)$$

$$\Delta_x = \frac{\Delta_x \cdot U^0_{вых} \cdot K_y}{U^0_{вых}}, \qquad (2)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное в течение 10 мин непрерывной работы хроматографа измерительным прибором, подключенным к выходу усилителя выходного сигнала детектора, В;

$I^0_{вх}$ ($U^0_{вх}$) – значение входного тока (напряжения) усилителя, соответствующее верхнему пределу используемого поддиапазона измерений усилителя, А (В);

$U^0_{вых}$ – значение выходного напряжения усилителя, соответствующее верхнему пределу используемого поддиапазона измерений усилителя, В;

K_y – коэффициент деления выходного сигнала

3.2.6. При работе с аналоговым устройством обработки измерительной информации значение Δ_x следует определять по формуле

$$\Delta_x = \frac{U^0_{вых} \cdot L}{d}, \qquad (3)$$

где L – ширина полосы на диаграммной ленте измерительного прибора, измеренная при помощи лупы, ограничивающая максимальный размах повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом не более 10 с, мм;

d – ширина диаграммной ленты, мм

Примечания:

1. **При использовании в пламенно-фотометрическом детекторе (ПФД) фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), имеющих световую анодную чувствительность (Σd) выше 10 А/лм, в знаменатель формулы (1) вводят сомножитель 0,1 Σd.**
2. **При определении значения флуктуационных шумов электронозахватывающего детектора (ЭЗД), работающего в режиме постоянного тока ионизационной камеры, используют методику расчета, установленную в НД на хроматограф конкретного типа.**
3. **Кратковременные изменения выходного сигнала, имеющие характер одиночных импульсов, при оценке уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не учитывают.**

3.2.7. Для определения предела детектирования C_{min} вводят в хроматограф пять или более раз контрольную смесь, указанную в приложении 1.

C_{min} рассчитывают по формулам:

1) при работе с аналоговым устройством обработки измерительной информации для детектора по теплопроводности (ДТП)

$$C_{min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\frac{h}{d} \cdot U^0_{вх} \cdot K_y \cdot \frac{\tau_{0,5}}{B_ч} \cdot \nu_{г.н}}, \qquad (4)$$

для пламенно-ионизационного детектора и электроннозахватывающего детектора

$$C_{min} = \frac{2\Delta x \cdot G}{\frac{h}{d} \cdot I^0_{вх} \cdot Ky \cdot \frac{\tau_{0,5}}{B_ч}}, \qquad (5)$$

для термо–ионного детектора и пламенно–фотометрического детектора

$$C_{min} = 0{,}12 \cdot \frac{2\Delta x \cdot G}{\frac{\overline{h}}{d} \cdot I^{o}_{bx} \cdot Ky \cdot \frac{\tau_{0,5}}{B_q}}, \qquad (6)$$

где

C_{min} – г/см3 для формул (4), (7);

C_{min} – г/с для формул (5), (8);

C_{min} – гР/с для формул (6),(9);

Δx – экспериментально полученное значение уровня флуктуационных шумов А (В);

G – масса контрольного вещества, г;

d – ширина диаграммной ленты,мм;

h – высота пика, см;

$\tau_{0,5}$ ширина пика на половине высоты, мм;

B_q скорость диаграммной ленты, см/с;

v_{vr} скорость газа–носителя, см3/с;

2) при регистрации сигнала в цифровой форме по формулам: для детектора теплопроводности

$$C_{min} = \frac{2\Delta x \cdot G}{\frac{\overline{S}}{U^{o}} \cdot U^{o}_{bx} \cdot Ky \cdot v_{r}}, \qquad (7)$$

для пламенно–ионизационного детектора и электроннозахватного детектора

$$C_{min} = \frac{2\Delta x \cdot G}{\frac{\overline{S}}{U^{o}} \cdot I^{o}_{bx} \cdot Ky}, \qquad (8)$$

для термо–ионного детектора и пламенно–фотометрического детектора ПФД

$$C_{min} = 0{,}12\frac{2\Delta x \cdot G}{\frac{\overline{S}}{U^{o}} \cdot I^{o}_{kr} \cdot Ky}, \qquad (9)$$

где $\overline{S}$ – среднее арифметическое значение площади пика, В·с.

3.3. Определение метрологических характеристик

3.3.1. Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала определяют при условиях, указанных в приложении 1.

Относительное среднее квадратическое отклонение определяют для всех информативных параметров выходного сигнала, для которых эту характеристику нормируют: времени удерживания(ι), высоты (h) и площади пика(S).

На вход хроматографа 5–10 раз подают смесь в соответствии с приложением 1 и определяют значения выходного сигнала: (h_2 , t_i , S_i), находят их средние арифметические значения (h, t, S).

Определяют значения относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов по формулам

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

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

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

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

Полученные значения σ_t, σ_h,σ_S не должны превышать указанных в НД.

3.3.2. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала

Ко входу усилителя или устройства переключения коэффициентов деления выходного сигнала вместо детектора подключают источник тока типа ИТ–12 или напряжения типа ИРН–64. К выходу усилителя или устройства переключения коэффициентов деления сигнала подключают измерительный прибор типа КСП4 или типа ПП–63. Устанавливают минимальный коэффициент деления сигнала M_i.

На вход усилителя или устройства переключения коэффициентов деления сигнала подают соответственно ток I_1 или напряжение U_1 и регистрируют показание измерительного прибора $L_{1,1}$.

Коэффициент деления изменяют на короткое время и затем возвращают его к исходному значению. Регистрируют показание измерительного прибора $L_{1,2}$. Операцию повторяют пять раз и затем определяют среднее арифметическое значение показаний измерительного прибора L.

Значения L_i определяют при каждом значении коэффициента деления сигнала M_i. Средние арифметические значения показаний измерительного прибора определяют при соответствующих значениях напряжения U_i или тока I_i.

Относительную погрешность коэффициента деления в процентах вычисляют по формулам:

при подаче напряжения

$$\Delta M_i = (\frac{L_1 M_1 U_i}{L_i M_i U_1} - 1) \cdot 100,$$

при подаче тока

$$\Delta M_i = (\frac{L_1 M_1 I_1}{L_i M_i I_1} - 1) \cdot 100,$$

Полученное значение ΔM_i не должно превышать указанного в НД.

3.3.3. Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа

Проводят операции по п. 3.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п.3.3.1. и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала.

Изменение выходного сигнала δ_t в процентах за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле

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

где X – средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала.

Изменение выходного сигнала δt за 48 ч непрерывной работы хроматографа не должно превышать значения, установленного в НД.

Примечание. Необходимость непрерывной работы устанавливают метрологические службы, осуществляющие поверку (калибровку) хроматографа. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы.

3.3.4. Определение погрешности результатов измерений

Определение погрешности результатов измерений проводят в условиях, указанных в НД на МВИ. Образцы для контроля погрешности должны удовлетворять требованиям МИ 2335–95.

На вход хроматографа подают образец для контроля.

Результат измерений содержания (добавки) контрольного компонента (С) должен удовлетворять условию

$$C - C_q \le K,$$

где Cq – действительное значение содержания (добавки) компонента,

K – норматив оперативного контроля точности

4. Оформление результатов поверки

4.1. Результаты поверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения 3.

4.2. Результаты поверки хроматографа с двумя и более детекторами заносят в отдельные протоколы для хроматографа с каждым из детекторов.

4.3. Положительные результаты первичной поверки оформляют записью в паспорте, удостоверенной подписью поверителя.

4.4. Положительные результаты периодической поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы по ПР 50.2.006–94.

4.5. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей рекомендации, к выпуску в обращение и применению не допускают и на них выдают извещение с указанием причин непригодности по ПР 50.2.006–94.

Приложение 1

Условия поверки	Норма для детекторов							
	по тепло-проводности	пламенно-ионизационного	электронно-захватного	постоянной скорости рекомбинации электронов	ионизационно-резонансного	пламенно-фотометрического	термоионного	термоаэрозольного
Температура, °С, в термостатах колонок детектора, испарителя	150±10		150±50					
			250±10					
Расход газа-носителя, см³/мин	30±10					60±10	30±10	50±10
Газ-носитель	Гелий или азот		Азот					
Вид дозатора, объем дозы, см³	Газовый 0,125 Микрошприц 1·10-3		Микрошприц 1·10⁻³					

Условия поверки	Норма для детекторов							
	по теплопроводности	пламенно-ионизационного	электронно-захватного	постоянной скорости рекомбинации электронов	ионизационно-резонансного	пламенно-фотометрического	термоионного	термоаэрозольного
Колонка, заполнение и обработка	Металлическая длиной 2 м, заполненная алюмогелем А=1 (фракция 0,25–0,5 мм), обработанным 5%-ным раствором Na_2CO_3		Стеклянная длиной 1 м, заполненная хроматоном (фракция 0,125–0,16 мм), пропитанным 5%-ным раствором SE-30					
Контрольная смесь:	Пропан–гелий (азот) Гептан–нонан		Линдан–гексан			Метафос–гексан		
массовая концентрация контрольного компонента, мг/см³	$(3,5–6,0)\cdot10^{-2}$ (пропан) 3–6 (гептан)	$(3,5–6,0)\cdot10^{-3}$ (пропан) 0,3–0,6 (гептан)	$(4,0–5,0)\cdot10^{-5}$			$(1,0–2,0)\cdot10^{-2}$	$(1,0–2,0)\cdot10^{-4}$	
объемная доля контрольного компонента,%	1,9–3,3 (пропан)	$(1,9–3,3)\cdot10^{-1}$ (пропан)						

Приложение 2

ИНСТРУКЦИЯ

по приготовлению контрольных растворов

Настоящая инструкция устанавливает методику приготовления растворов, предназначенных для контроля метрологических характеристик хроматографов.

Диапазон содержания контрольного компонента – $5 \cdot 10^{-5} \div 10$ мг/см3. Относительная погрешность определения массовой концентра–ции контрольного компонента не превышает 10%.

П.1. Средства измерений, реактивы растворов

Для приготовления растворов используют следующие средства измерений, стандартные образцы и реактивы:

– весы лабораторные общего назначения класса точности 2 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, с ценой деления 0,1 мг по ГОСТ 24104;

– термометр лабораторный с ценой деления 0,1°С по ГОСТ 215;

– пипетки класса точности 2 с номинальной вместимостью 1,2; 5; 10 см3 по ГОСТ 20292;

– гексахлорциклогексан (линдан) ГСО–1855;

– метафос ГСО 1854;

– гептан по ГОСТ 25828;

– декан квалификации "ч" по ТУ 6–09–3704;

– гексан квалификации "ч" по ТУ 6–09–3375.

Примечание. Допускается применять другие средства измерений, метрологические характеристики которых соответствуют указанным в настоящей рекомендации.

П. 2. Процедура приготовления растворов

П.2.1. Растворы в диапазоне 1–10 мг/см³ приготавливают объемно–весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (Ci) определяют по формуле

$$C_o = \frac{m_i}{v},$$

где: m_i – масса контрольного компонента, мг;

v – объем приготовленного раствора, см³.

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

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

П.2.4. Определяют массу (m_1) мерной колбы вместимостью 100 см³. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

П.2.5. В мерную колбу вносят 100–1000 мг контрольного компонента и вновь взвешивают колбу (m_2).

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

$$m = m_1 - m_2.$$

П2.7. В колбу с контрольным компонентом вводят 20–25 см³ растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см³. Тщательно перемешивают раствор.

П.2.8. Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по П. 2.1.

П.2.9. Растворы с содержанием контрольного компонента ($5 \cdot 10^{-5}$–1) мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам:

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{100},$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_2}{100},$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} \cdot V_n}{100},$$

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

V_1, V_2, V_n – аликвотная доля раствора с концентрацией

C_0, C_1, C_{n-1} – соответственно, мг/см³.

П.2.10. Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора (V_1, V_2, V_n), исходя из заданного значения концентрации контрольного компонента (C_1, C_2, C_n) и концентрации разбавляемого раствора.

П.2.11. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см³ и тщательно перемешивают.

П.3. Хранение контрольных растворов

П.3.1. Контрольную смесь хранят в чистых сухих склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре 4–8°С.

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

Приложение 3

Протокол № _____

поверки хроматографа, принадлежащего

_____

наименование организации

Тип хроматографа _____ Детектор_____
Изготовитель _____ Год изготовления _____

Порядковый номер по системе нумерации предприятия-изготовителя_____
Наименование и номера блоков _____
Условия поверки:
температура окружающего воздуха _____К (°С)
атмосферное давление _____ кПа
относительная влажность _____ %
напряжение питания _____ В

1. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Наименование параметра	Значение параметра	
	по паспорту	действительное

2. Определение предела детектирования

Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
	по паспорту	действительное

3. Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала		
t_i	h_i	S_i	t	h	S	σ_t	σ_h	σ_s

4. Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по паспорту			Действительное значение		
t_{ti}	h_{ti}	S_{ti}	t_t	ht	S_t	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,s}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,s}$

5. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала

Номинальное значение коэффициента деления	Значение напряжения U_t, мВ	Показание потенциометра КСП4, нм	Погрешность коэффициента деления ΔM_i,%

6. Определение погрешности результатов измерений

Значение содержания (добавка) контрольного компонента, полученное при измерении	Значение содержания контрольного компонента по паспорту (расчетное значение добавки)	Норматив оперативного контроля погрешности по НД на МВИ

Заключение по результатам поверки _____

_____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ _____ от "____" _____ 19__ г.

Поверку проводил _____
подпись

"____" _____ 19 г.

gost.e-ecolog.ru