

Специальное конструкторское бюро «Хроматэк»

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМС»



В.Н. Яншин

«13» *сентября* 2012г.

**ИНСТРУКЦИЯ
ХРОМАТОГРАФ «ХРОМАТЭК – КРИСТАЛЛ 7000»
ПРОМЫШЛЕННЫЙ**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
214.2.840.071-01Д**

Йошкар-Ола, 2012 г.

Оглавление

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	5
2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	6
3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ.....	9
4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	10
5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ.....	11
6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ.....	12
6.1 Внешний осмотр	12
6.2 Опробование.....	12
6.3 Определение метрологических характеристик.....	19
6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения	21
7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ	22
ПРИЛОЖЕНИЕ А	24
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	26
ПРИЛОЖЕНИЕ В	29

Настоящая методика распространяется на хроматограф «Хроматэк-Кристалл 7000» промышленный ТУ 4381-008-12908609-06 (далее – хроматограф) и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ. В соответствующем разделе протокола поверки хроматографа указываются данные о режимах поверки, хроматографических колонках и контрольном растворе.

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

Интервал между поверками 1 год при условии соблюдения требований по техническому обслуживанию, изложенных в руководстве по эксплуатации 214.2.840.071РЭ2, часть 3 «Техническое обслуживание».

Интервал между поверками может быть сокращен с учетом условий эксплуатации в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51330.16-99 **ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЕ ВЗРЫВОЗАЩИЩЕННОЕ. Часть 17. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах (кроме подземных выработок)**.

Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении А.

Форма протокола поверки хроматографа приведена в приложении Б.

1 Операции поверки

1.1 При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при		
		выпуске из производства	выпуске из ремонта	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
Подтверждение соответствия программного обеспечения	6.4	Да	Нет	Да
Опробование:	6.2			
проверка сопротивления электрической изоляции	6.2.1	Да	Да	Нет*
определение уровня флуктуационных шумов	6.2.2	Да	Да	Да**
определение предела детектирования	6.2.3	Да	Да	Да**
Определение метрологических характеристик:	6.3			
определение относительного СКО выходного сигнала	6.3.1	Да	Да	Да**
определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы комплекса	6.3.2	Нет	Да	Да***

* В соответствии с требованиями ГОСТ Р 51330.16-99 ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЕ ВЗРЫВОЗАЩИЩЕННОЕ. Часть 17. Проверка и техническое обслуживание.

живание электроустановок во взрывоопасных зонах (кроме подземных выработок).

** При отсутствии утвержденной в установленном порядке НД на МВИ по ГОСТ 8.563-96.

*** При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы.

2 Средства поверки

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

Таблица 2.1 – Средства поверки

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.1	Мегаомметр М4101/3	ТУ 24-04-2130-78	Кл. точн. 1,0, напряжение 500 В
6.2, 6.3	ГСО состава газовой смеси пропан – гелий	ГСО 3972-87	Объемная доля пропана 0,5%. Предел допускаемой погрешности 0,05%
То же	ГСО состава газовой смеси пропан – азот	ГСО 5895-91	Объемная доля пропана (0,15-0,30)%. Предел допускаемой погрешности 0,015%
«	ГСО состава газовой смеси азот – гелий	ГСО 5879-91	Объемная доля азота 200 ppm. Предел допускаемой погрешности 30 ppm
«	ГСО состава газовой смеси водород – аргон	ГСО 3954-87	Объемная доля водорода 1,0%. Предел допускаемой погрешности 0,005%

Номер пункта методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
«	ГСО состава газовой смеси водород – азот	ГСО 3910-87	Объемная доля водорода (0,6-1,0)%. Предел допускаемой погрешности 0,03%
«	ГСО состава газовой смеси сероводород – азот	ГСО 4281-88	Объемная доля сероводорода 0,05%. Предел допускаемой погрешности 0,002 %
«	ГСО состава газовой смеси оксид углерода – азот	ГСО 3810-87	Объемная доля оксида углерода (0,05-0,095)%. Предел допускаемой погрешности 0,002%
«	ГСО состава газовой смеси диоксид углерода – азот	ГСО 3752-87	Объемная доля диоксида углерода (0,05–0,08)%. Предел допускаемой погрешности 0,04%
«	Гептан	ГОСТ 25828-83	99,85%
«	Октан	ТУ 6-09-661-76	Марка «ХЧ» (99,80%)

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

Таблица 2.2 – Вспомогательные материалы, оборудование

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Барометр-анероид БАММ-1	ТУ25-04-1618-72	Диапазон (80-110) кПа
Психрометр аспирационный МВ-4М	ТУ25.1607.054-85	

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Термометр лабораторный ТЛ-4	ТУ25-2021.003-88	Диапазон (0-55) °С, цена деления 0,1 °С
Весы лабораторные рычажные	ГОСТ 24104-88	Кл.точн. 2, предел взвешивания 200 г, цена деления 0,2 мг
Бюретка типа 1-2-100-0.2	ГОСТ 29252-91	Кл.точн. 2, номинальное значение объема 100 мл
Колбы мерные	ГОСТ 1770-74	Кл.точн. 2, вместимость 25, 50, 100, 500 мл
Пипетки	ГОСТ 29227-91	Кл.точн. 2, номинальная вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 мл
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293-74	Допускается замена на поверочный нулевой газ (ПНГ)
Гелий газообразный марки А	ТУ 51-940-80	99,995%
Аргон газообразный высший сорт	ГОСТ 10157-76	99,992%
Водород технический	ГОСТ 3022-80	Марки А
Воздух класса загрязненности I	ГОСТ 17433-80	
Колонки газохроматографические*(стеклянные или металлические)		

* При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МВИ.

В приложении В приведена форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную. Эффективность колонки, указываемая в паспорте, рассчитывается по формуле

$$N = 5,545 \cdot \left(\frac{t_{уд}}{a}\right)^2 / L,$$

- где N - эффективность колонки, тт/м;
t_{уд} - время удерживания, с;
a - ширина пика на половине его высоты, с;
L - длина колонки, м.

2.3 Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006-94; материалы и реактивы должны соответствовать требованиям, указанным в соответствующих сертификатах.

2.4 Допускается использовать другие средства поверки с соответствующими техническими характеристиками.

3 Требования к квалификации поверителей

3.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник органа Государственной метрологической службы или юридического лица, аккредитованного на право поверки, непосредственно проводящий поверку и прошедший аттестацию в порядке, установленном ПР 50.2.012-94.

3.2 Поверитель должен пройти специальную подготовку по поверке и калибровке хроматографических приборов и иметь соответствующее свидетельство.

3.3 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на поверяемый хроматограф.

4 Требования безопасности



Не ознакомившись с указаниями мер безопасности, изложенными в данном разделе и нижеперечисленных документах, к поверке не приступать.

4.1 Работы с хроматографом должны проводиться в соответствии с требованиями эксплуатационной документации и следующих документов:

- ГОСТ Р 51330.16-99. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах;
- ПБ 09-540-2003. Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических и нефтехимических производств;
- ОНТП 51-1-85. Магистральные трубопроводы.

4.2 При проверке хроматографа должны соблюдаться действующие «Правила устройства электроустановок» (ПУЭ), «Правила эксплуатации электроустановок потребителей» (ПЭЭП), «Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок» (ПОТ РМ-016-2001), «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

4.3 Источниками опасности хроматографа являются:

- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (0,4 МПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа комплекса, имеющие высокую температуру;
- газообразный водород.

4.4 Все составные части хроматографа, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены.

4.5 При работе с водородом, проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

5 Условия поверки и подготовка к ней

5.1 При проведении первичной поверки должны соблюдаться условия:

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

5.2 При проведении периодической поверки должны соблюдаться условия:

- температура окружающей среды в месте установки блока аналитического должна быть от 5 до 50 °С при относительной влажности до 95% без конденсации влаги;
- температура окружающей среды в месте установки персонального компьютера должна быть от 10 до 35 °С при относительной влажности до 75%;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа, изменяющееся в процессе поверки не более чем на ± 5 кПа.

5.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- подготовлены соответствующие контрольные смеси.
- подготовлены колонки в соответствии с нормативной документацией по проведению анализа. Подготовка колонок описана также в части 2 руководства по эксплуатации на блок аналитический 214.2.840.070РЭ1;
- проведена проверка герметичности газовых линий согласно части 2 руководства по эксплуатации на блок аналитический 214.2.840.070РЭ1.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 подготовительные работы должны быть проведены в соответствии с требованиями раздела о подготовке к проведению измерений МВИ.

5.3 Газовая схема хроматографа и описание ее работы приведены в приложении части 2 214.2.840.070РЭ1.

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности и номеров блоков формуляру;
- исправность механизмов и крепежных соединений;
- четкость маркировки.

6.2 Опробование

6.2.1 Для проверки сопротивления электрической изоляции силовых цепей составных частей хроматографа измеряют сопротивление мегаомметром между заземляющим контактом «⊥» и входными контактами для подключения силовой сети.

Сопротивление электрической изоляции должно быть не менее 20 МОм.

6.2.2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детекторов проводится с помощью программы «Хроматэк Поверка» ПО «Хроматэк Аналитик». Порядок работы с программой описан в руководстве пользователя 214.00045-51И. При проверке уровня шумов допускается задавать фильтрацию – 1 Гц.

Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с инструкцией 214.2.840.071ИМ и руководствами по эксплуатации составных частей хроматографа.

Режим работы хроматографа задают согласно таблице 6.1.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений МВИ.

Таблица 6.1 – Режимы поверки

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ПИД	Температура термостатов, °С:	
	колонок	80±30
	детектора	120±30
	Расход газа-носителя, мл/мин	25±10

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров*
ДТП	Температура термостатов, °С:	
	колонок	80±30
	Расход газа-носителя, мл/мин	25±10
ПФД	Температура термостатов, °С:	
	колонок	80±30
	детектора	120±30
	Расход газа-носителя, мл/мин	20±10



Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов.

Уровень флуктуационных шумов определяют через 2 ч после задания соответствующего режима.

Уровень флуктуационных шумов определяют следующим образом.

Производят запись нулевого сигнала в течение не менее 10 мин для каждого детектора (снимают хроматограмму без ввода контрольной смеси). Значения уровней флуктуационных шумов нулевых сигналов детекторов ПИД, ПФД в амперах и детекторов ДТП в вольтах, измеряемые в течение 10 минут с частотой 25 Гц, определяют по формуле:

$$\Delta'_x = \frac{\overline{\Delta_x}}{K_{np}}, \quad (6.1)$$

где $\overline{\Delta_x}$ – среднее значение амплитуд «от пика до пика» нулевого сигнала, отклоняющегося от прямых, проведённых методом наименьших квадратов через массивы измеренных значений нулевого сигнала за 20 с, В;

K_{np} - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала:

- для детектора ПИД $K_{np} = 3,9 \times 10^9$ В/А;
- для детектора ПФД $K_{np} = 1,0 \times 10^6$ В/А;
- для детектора ДТП $K_{np} = 1,0 \times 10^3$ В/В.

Поверку хроматографа допускается проводить по указанным в таблице 6.2 компонентам, которые могут содержаться в стандартных образцах (СО) многокомпонентных смесей (например, государственные стандартные образцы состава природного газа магистрального ГСО-ПГМ, имитаторы природного газа ИПГ). СО многокомпонентных смесей должны быть аттестованы в установленном порядке. При этом, диапазон концентраций компонентов должен соответствовать диапазону, указанному в таблице 6.2.

В программе «Хроматэк Поверка» пределы детектирования детекторов C_{\min} , г/с, (кроме ДТП) рассчитываются по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}}, \quad (6.2)$$

для ДТП в г/мл – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}}, \quad (6.3)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

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

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

Масса контрольного компонента при использовании жидкой пробы ($G_{\text{жс}}$) определяется по формуле

$$G_{\text{жс}} = V_{\text{жс}} \cdot C_{\text{н}} \cdot C_{\text{о}}, \quad (6.4)$$

где $V_{\text{жс}}$ – объем жидкой контрольной смеси, мл;

$C_{\text{н}}$ – концентрация контрольного компонента, г/мл;

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание контрольного вещества, равен единице.

При использовании газовой пробы масса контрольного компонента (G_z) определяется по формуле

$$G_z = V_z \cdot \frac{0,01P \cdot M \cdot C_z \cdot C_0}{R(t + 273)}, \quad (6.5)$$

где V_z – объем газовой пробы, мл;

P – атмосферное давление, Па;

M – молекулярная масса. Для пропана $M = 44$ г/моль, для сероводорода $M = 34$ г/моль, для водорода $M = 2$ г/моль, для азота $M = 28$ г/моль;

C_0 – коэффициент, учитывающий содержание серы в сероводороде ($C_0 = 0,941$). В остальных случаях коэффициент принимается равным единице;

C_z – объемная доля контрольного компонента в газовой смеси, %;

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

t – температура окружающей среды, град.

Предел детектирования при работе со сбросом пробы (поверка с использованием капиллярных колонок) определяется по формулам 6.11-6.14 с учетом того, что объем вводимой в колонку пробы (масса контрольного компонента) будет в $K_{\text{дн}}$ раз меньше объема пробы (массы компонента), вводимого дозатором, т.е. G в этих формулах принимается равным

$$G = \frac{G_u}{K_{\text{дн}}}, \quad (6.6)$$

где G_u – масса контрольного компонента;

$K_{\partial n}$ – коэффициент деления пробы.

Коэффициент $K_{\partial n}$ для ручного расчета равен

$$K_{\partial n} = 1 + \frac{V_{сб}}{V_k}, \quad (6.7)$$

где $V_{сб}$ – расход газа-носителя по линии сброса пробы, мл/мин;

V_k – расход газа-носителя через капиллярную колонку, мл/мин.

Коэффициент $K_{\partial n}$ рассчитывается с помощью ПО «Хроматэк Аналитик» в зависимости от параметров колонки (длины, диаметра), давления (скорости, расхода) газа-носителя на входе в капиллярную колонку.

Пределы детектирования детекторов должны быть не более:

сДТП – 3×10^{-9} г/мл;

сПВД – 3×10^{-12} г/с;

сПФД-S – 4×10^{-12} гS/с.

6.2.4. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора ПВД с метанатором определяется при пониженной температуре метанатора.

Для определения предела детектирования детектора ПВД с метанатором вводится контрольная смесь в соответствии с таблицей 6.2. Предел обнаружения рассчитывается в соответствии с формулой 6.8. Для расчета предела детектирования дополнительно определяется уровень флуктуационных шумов детектора ПВД при рабочей температуре метанатора.

Предел детектирования детектора ПВД с метанатором должен быть не более $1 \cdot 10^{-4}$ об. % оксида или диоксида углерода.

Предел детектирования C_{\min} , об. % определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot C_i \cdot \Delta_x}{h_i}, \quad (6.8)$$

- где C_{\min} – предел детектирования по компонентам газовых смесей, об. %;
- C_i – концентрация i -го компонента в контрольной смеси, об. %;
- Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, при этом колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитываются, В;
- h_i – усреднённая по результатам измерений высота пика компонента на хроматограмме, В.

В протокол поверки хроматографа с детектором ПИД и метанатором вносится значение:

- уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала при пониженной температуре метанатора,
- предел детектирования, при рабочей температуре метанатора, а также значение рабочей температуры метанатора.

6.2.5. При воздействии неучтенных факторов окружающей среды (резких изменений температуры, воздействия коррозии), коррозионного воздействия самого анализируемого образца, нестабильной питающей электрической сети уровень флуктуационных шумов и предел детектирования могут ухудшиться.

В случае, если в результате опробования измеренные флуктуационные шумы не соответствуют требуемым значениям (см. п. 6.2.2), необходимо:

- выполнить указания руководства по эксплуатации 214.2.840.071РЭ2, часть 3 «Техническое обслуживание»;
- если ухудшение флуктуационных шумов происходило в течение всего интервала между поверками и выполнялись все указания руководства по эксплуатации 214.2.840.071РЭ2, часть 3 «Техническое обслуживание», а уровень флуктуационных шумов стабилизировался, то при условии увеличения флуктуационных шумов не более, чем в 5 раз, допускается продолжать эксплуатацию оборудования. В этом случае в формуляр 214.2.840.071ФО должны быть занесены

измеренные значения уровня флуктуационных шумов, дрейфа нулевого сигнала и предела обнаружения, полученные при периодической поверке.

Максимальное допускаемое увеличение уровня флуктуационных шумов без ухудшения метрологических характеристик допустимо не более, чем в 5 раз, при условии наличия запаса по пределу детектирования.

В случае если уровень флуктуационных шумов превышает уровень, указанный в разделе опробование более чем в 5 раз, хроматограф должен быть подвергнут ремонту.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Относительное СКО выходного сигнала определяют в программе «Хроматэк Поверка».

Относительное СКО определяют при условиях, указанных в таблице 6.1. Проверку допускается совмещать с определением предела детектирования.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для времени удерживания (t), высоты (h), площади пика (S).

В хроматограф вводят пробу 5-10 раз. Программой определяются значения выходного сигнала: (h_i, t_i, S_i), находятся их средние арифметические значения (h, t, S).

Значения относительного СКО, % определяются по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}}, \quad (6.9)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{h} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - h)^2}{n-1}}, \quad (6.10)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}}, \quad (6.11)$$

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

Для определения аномальных результатов определяется среднее квадратическое отклонение информативных параметров выходного сигнала (h, t, S) по формуле

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}{n-1}}, \quad (6.12)$$

где y – среднее арифметическое значение информативного параметра выходного сигнала (h, t, S).

Находится отношение для подозреваемого в аномальности результата наблюдений $U(h, t, S)$

$$U_i = \frac{|y_i - y|}{x}. \quad (6.13)$$

Результат сравнивается с величиной β из таблицы 6.3 для данного объема выборки.

Таблица 6.3 – Предельные значения β

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
β	1,15	1,46	1,67	1,82	1,94	2,03	2,11	2,18	2,23
N	12	13	14	15	16	17	18	19	20
β	2,29	2,33	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50	2,53	2,56

Если $U_i \geq \beta$, то результат наблюдения аномален.

Относительные СКО должны находиться в пределах:

ПВД – 2%;

ПФД – 6%;

ДТП – 2%.

6.3.2 Определение изменения выходного сигнала хроматографа за 48 ч непрерывной работы проводят следующим образом.

Проводят операции по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала – $X(h, t, S)$. Контрольную смесь вводят не менее пяти (n) раз.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по п. 6.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров $X_t(h, t, S)$.

Изменение выходного сигнала δ_i , %, за 48 ч непрерывной работы хроматографа определяют по формуле

$$\delta_i = \frac{X_t - X}{X} \cdot 100. \quad (6.19)$$

Изменения выходных сигналов δ_i за 48 ч непрерывной работы хроматографа должно находиться в пределах:

ПВД $\pm 2\%$

ПФД $\pm 6\%$

ДТП $\pm 2\%$

6.4 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.4.1 Определение версии файла метрологически значимого модуля ПО AnlCheckup.dll.

- С помощью программы MSWindows «Проводник» найти в папке установки ПО «Хроматэк Аналитик» файл AnlCheckup.dll и открыть диалог «Свойства файла».
- Файл AnlCheckup.dll должен иметь версию 2.6.0.9

6.4.2 Определение хэш-кода файла метрологически значимого модуля ПО AnlCheckup.dll.

- На установочном диске с ПО «Хроматэк Аналитик» войти в папку «Utils» и запустить программу md5summer.exe.
- Выбрать папку, куда было установлено ПО «Хроматэк Аналитик» (см. документ Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик».Руководство пользователя 214.00045-51И).

- Нажать «Createsums».
- Выбрать файл AnlCheckup.dll и нажать «Add».
- Нажать «ОК».
- Сохранить под любым именем файл с расширением *.md5.
- Открыть с помощью блокнота сохраненный файл с расширением *.md5 и сравнить приведенный там хэш-код, со значением, указанным в документе Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик». Паспорт 214.00045-51ПС.
- При совпадении хэш-кодов, ПО считается идентифицированным.

7 Оформление результатов поверки

7.1 Положительные результаты первичной поверки хроматографа оформляют записью в формуляре, удостоверенной подписью и клеймом поверителя. К формуляру прилагают тестовые хроматограммы (с указанием режимов анализов, колонок, проб, доз и т.п.), полученные при поверке. При этом в формуляр заносят результаты поверки.

7.2 Результаты периодической поверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения Б. К протоколу прилагают хроматограммы полученные при поверке.

7.3 При положительных результатах периодической поверки оформляется свидетельство установленной формы по ПР 50.2.006-94. В формуляре хроматографа производится запись о прохождении периодической поверки, заверенная подписью и клеймом поверителя.

7.4 На хроматограф, не выдержавший поверку, выдается извещение по ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Перечень принятых сокращений

ДТП	детектор по теплопроводности;
МВИ	методика выполнения измерений;
НД	нормативная документация;
ПИД	пламенно-ионизационный детектор;
ПО	программное обеспечение;
ПФД (-S)	пламенно-фотометрический детектор (серный канал);
СКО	среднее квадратическое отклонение;
СО	стандартный образец.

Приложение А

(рекомендуемое)

Инструкция по приготовлению контрольных растворов

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

Диапазон содержания контрольного компонента – от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10 мг/мл. Относительная погрешность массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10%.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 2 настоящей методики поверки.

1 Процедура приготовления растворов

1.1 Растворы в диапазоне от 1 до 10 мг/мл готовят объемно – весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента (C_i) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{v},$$

где m_i – масса контрольного компонента, мг;

v – объем приготовленного раствора, мл.

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 мл. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

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

1.6 Вычисляют массу контрольного компонента (m) в мг

$$m = m_2 - m_1.$$

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.

1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по п. 1.1.

1.9 Растворы с содержанием контрольного компонента от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мг/мл готовят 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/мл.

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

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

2 Хранение контрольных растворов

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

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

Приложение Б

(рекомендуемое)

Форма протокола поверки хроматографа

Протокол № _____

поверки хроматографа, принадлежащего

_____ наименование организации

Изготовитель _____ Год изготовления

Порядковый номер по системе нумерации изготовителя

Наименование и номера блоков

Условия поверки:

температура _____ окружающего _____ воздуха К (°С)

атмосферное _____ давление кПа

относительная

влажность %

напряжение

питания В

1 Определение сопротивления электрической изоляции

Наименование блока хроматографа	Значение сопротивления	
	по ТУ	действительное

2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

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

3 Определение предела детектирования

Детектор	Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

4 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Детектор	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

5 Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Детектор	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по ТУ			Действительное значение		
	tti	hti	Sti	tt	ht	St	$\delta t,t$	$\delta t,h$	$\delta t,S$	$\delta t,t$	$\delta t,h$	$\delta t,S$

6 Особые отметки (пробы, режимы, колонки и др.)

7 Приложение (хроматограммы, полученные при поверке)

Заключение по результатам поверки

Выдано свидетельство(извещение о непригодности)

№ _____ от _____ 20 ____ г.

Поверку проводил _____

подпись

« ____ » _____ 20 ____ г.

Приложение В

(рекомендуемое)

Форма паспорта на колонку хроматографическую насадочную

Колонка насадочная

Паспорт

1 Технические данные

Материал

∅ внутренний
колонки, мм

Длина, м

∅ наружный (присое-

	динительный), мм	
--	------------------	--

Носитель, фракция		Фаза	
Адсорбент, фракция		T max, °C	
Партия сорбента, №			

Кондиционирование:

T max, °C		Газ-носитель	
Время, ч		Расход, мл/мин	
Эффективность, тт/м		Детектор	
Проба		Расход Г-Н, мл/мин	

2 Свидетельство о приемке

Колонка хроматографическая насадочная зав. № _____ изготовлена и принята в соответствии с требованиями технической документации

_____ и признана годной для эксплуатации.

Начальник ОТК

МП _____ личная подпись _____ расшифровка подписи _____ год, месяц,

число

3 Гарантии изготовителя

3.1 Гарантийный срок эксплуатации три месяца со дня ввода в эксплуатацию при средней интенсивности эксплуатации 8 ч в сутки, но не более 12 месяцев со дня приемки.



Вход колонки обозначен биркой с указанием носителя с неподвижной жидкой фазой (или адсорбента), диаметра фракции, даты.