

КОНТРОЛЬНЫЙ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Хроматографы газовой аналитической

серии "Цвет-500М"

Г.550.150 МУ

Методика поверки

ЗР N 9821-85

ФБУ "Волгоградский ЦСМ"

и т. д. /

Настоящие методические указания распространяются на хроматографы газомые аналитические серии "Цвет-500М" и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Межповерочный интервал — один год.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

| Наименование операции | Номер пункта поверки | Обязательность проведения операции при: | | |
|---|----------------------|---|--------------------|-------------------------|
| | | выпуске из производства | выпуске из ремонта | эксплуатации и хранении |
| Внешний осмотр | 1.1 | да | да | да |
| | 3.2 | да | да | да |
| Опробование | 3.4 | | | |
| | | | | |
| Определение метрологических характеристик: | 3.4.1 | | | |
| | | | | |
| Определение отклонения среднего | 3.4.9 | | | |
| | | | | |
| Определение отклонения выходного сигнала | 3.4.10 | да | да | да ² |
| | | | | |
| Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа | | да ¹ | да | да ² |
| | | | | |

Продолжение табл. I

| Наименование операции | Номер пункта поверки | Обязательность проведения операции при: | |
|--|----------------------|---|-------------------------|
| | | выпуске из производства | эксплуатации и хранения |
| определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала | 3.4.11 | нет | да |
| | | нет | нет |
| определение стабильности графической характеристики рисунки | 3.4.12 | нет | да |

1) Для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям.

2) При отсутствии нормативно-технической документации на методику выполнения измерений хроматографом.

3) При наличии НТД на методику выполнения измерений хроматографом.

1.2. Допускается проводить периодическую поверку хроматографа только с теми детекторами, с которыми эксплуатируется хроматограф на данном предприятии в течение межповерочного интервала.

1.3. При проведении поверки должны быть применены следующие средства поверки и материалы:

- цифровой вольтметр типа Ц-300, диапазон измерений - 10 мВ - 1 кВ;

- источник питания постоянного тока типа Б5-7, диапазон напряжений - 0 - 30 В, нестабильность выходного напряжения - 0,1 % по ТУ Е30.323.415;
- потенциометр типа КСП4 класса 0,5, диапазон измерений - 0,1 - 0,9 мВ по ГОСТ 7164-78;
- микроприц типа МШ-10М по ТУ 2.833.106, объем дозы 9,5 - 10,5 мкА, погрешность 1 %;
- смесь пропана с г.лием или азотом, диапазон объемной доли пропана 0,19 - 3,3 %, погрешность аттестации 10 %;

- гексан "ХЧ" ТУ 6-09-4521-77 (99 %);
- нонан ГСО 2585-83 (99,90 %);
- тридекан "ХЧ" по ТУ 6-09-4467-77 (98 %);
- гексадекан "ХЧ" по ТУ 6-09-3659-74 (98 %);
- линдан ГСО 1855-80 (99,8 %);
- метафос ГСО 1854-80 (98,5 %);
- азобензол ГСО 1949-80;
- додекан "ХЧ" по ТУ 6-09-4518-77 (99 %);
- ацетон ОСЧ ТУ 6-09-3513-82 (99,8 %);
- вода дистиллированная ГОСТ 67-0972.

Указанные средства поверки должны быть поверены или аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.002-71 и ГОСТ 8.326-78.

1.4. При проведении поверки применит следующие вспомогательные средства поверки и материалы:

- биретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 20292-74;
- газохроматографическая колонка по ГОСТ 16285-80;
- газообразный гелий (99,99,5 %);
- азот особой чистоты по ГОСТ 9293-74;

Таблица 2

| Тип детектора | Кoeffициент К для определения минимального значения амплитуды выходного сигнала при фиксированной средней концентрации вещества в детекторе, ед.сч.высота/мг.см ⁻³ , не менее | | Рабочая шкала | Уровень шумов нулевого сигнала, % шкалы регистр., не более | Дрейф нулевого сигнала | Предел обнаружения, 3 мг/см | Контрольное вещество и его концентрация на входе в хроматограф, мг/см ³ |
|-----------------|--|---------------------|-------------------------|--|------------------------|-----------------------------|--|
| | САА-06 | САА-05-01 | | | | | |
| ПИД | 4·10 ⁹ | 8·10 ⁶ | 4·10 ⁻¹² А | 0,5 | 5 | 1,0·10 ⁻⁸ | пропан 1·10 ⁻² нонан 2,8 (моль доля 550) |
| ПИД (режим ДВС) | 7,5·10 ⁹ | - | 4·10 ⁻¹² А | 0,5 | 5 | 5,3·10 ⁻⁹ | пропан 1·10 ⁻² |
| ДПР | 1·10 ¹² | 2·10 ⁹ | 4·10 ⁻¹² А | 0,5 | 5 | 4,0·10 ⁻¹¹ | линдан 2·10 ⁻⁵ |
| ИФД по сере | 2,5·10 ¹² | 5·10 ⁹ | 6,4·10 ⁻¹⁰ А | 0,5 | 5 | 2,6·10 ⁻⁹ | сера и фосфор в |
| по фосфору | 5·10 ¹² | 1·10 ¹⁰ | 6,4·10 ⁻¹⁰ А | 0,5 | 5 | 1,3·10 ⁻⁹ | метафосе 1·10 ⁻² |
| ТМД по фосфору | 3,2·10 ¹² | 6,4·10 ⁹ | 3,2·10 ⁻¹¹ А | 0,5 | 20 | 1,0·10 ⁻¹⁰ | метафосе 1·10 ⁻³ |
| по азоту | 2,1·10 ¹¹ | 4,3·10 ⁸ | 3,2·10 ⁻¹¹ А | 0,5 | 20 | 1,5·10 ⁻⁹ | азобензол 2·10 ⁻² |
| ПИД + ИС | 2,5·10 ⁷ | - | 4·10 ⁻¹² А | 0,5 | 5 | 1,6·10 ⁻⁷ | додекан |
| ДТП | 1·10 ⁷ | - | 200 мкВ | 0,5 | 10 | 2,0·10 ⁻⁶ | пропан 1·10 ⁻² |
| ДТП (режим ДВС) | 1·10 ⁷ | - | 200 мкВ | 0,5 | 10 | 2,0·10 ⁻⁶ | пропан 1·10 ⁻² |

Примечания: 1. Единица счета высоты (амплитуды выходного сигнала) для детекторов ПИД, ДПР, ИФД, ТМД с САА-06 соответствует значению 1·10⁻¹⁵ А, для детектора ДТП - 0,1 мкВ, для детекторов ПИД, ДПР, ИФД, ТМД с САА-05-01 - 5·10⁻¹³ А.

2. Значение предела обнаружения приводится как справочная характеристика для сопоставления предельных возможностей хроматографов, рассчитанное как отношение удвоенного значения шума (ед.сч.) к коэффициенту К.

При определении дрейфа с плавающим детектором допускаются единичные выбросы от внешних дестабилизирующих факторов при сохранении общего характера нулевой линии.

Определение дрейфа и уровня флукуационных шумов нулевого сигнала с детектора ДТН и ШИД производится с помощью диненна к хроматографу блоком дозирования газов БДГ-115, а в модели 550 - с испарителями.

3.2.3. Определение дрейфа и уровня флукуационных шумов с ШИД

Условия определения: колонка стальная длиной 1 м, заполненная силикохромом С-80, зернением 0,2-0,25 мм.

Расход газов: водорода - $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, азота - $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха - $300 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Измерения проводятся через 1,5 часа после включения хроматографа при температурах:

колонки - 373 К (100 °С), детектора - 393 К (120 °С), крана-дозатора - 373 К (100 °С).

Для мод. 550 температуры:

колонки - 398 К (125 °С), испаритель - 493 К (220 °С), детектора - 503 К (230 °С).

Переключатель входного делителя на блоке номинационного детектирования БД-36 установить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "4".

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 5 % шкалы КСП, что составляет $2,0 \cdot 10^{-13}$ А/ч, а уровень флукуационных шумов - 0,5 %, что составляет $2 \cdot 10^{-14}$ А.

3.2.4. Определение дрейфа и уровня флукуационных шумов с ДТН

Условия определения: колонки - по п. 3.2.3, расход

тепли - $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ через каждую колонку, ток моста - 220 мА . Измерения проводят через 2 часа после включения хроматографа при температурах колонки - 343 К ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), крана-дозатора - 373 К ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), детектора - 373 К ($100 \text{ }^\circ\text{C}$).

Множитель шкалы БД-56 - 2 (200 мВ).

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 10% шкалы КСП, что составляет $20 \text{ мВ}/\text{ч}$, а уровень флуктуационных шумов - $0,5 \%$, что составляет 1 мВ .

Примечание. Перед применением необходимо предупредить-но продукт линии газа-носителя гелем (расход $10-15 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 8 часов.

3.2.5. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала с ПИД и капиллярной колонкой

Условия определения: колонка стеклянная капиллярная незаполненная, длиной $25-30 \text{ м}$ и внутренним диаметром $(0,2-0,25) \text{ мм}$.

Расход газов: водорода - $(30 \pm 1) \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха - $(300 \pm 10) \text{ см}^3/\text{мин}$, газа-носителя (аргона):

общий расход газа (измерять на входе в испаритель) - $250 \text{ см}^3/\text{мин}$;

коэффициент деления (отношение расходов газа через колонку и втулку дроссели) - $(1:100 - 1:300)$;

расход вспомогательного газа подается на тройник через испарителя 2) - $(35-45) \text{ см}^3/\text{мин}$.

Для измерения расхода газа-носителя через капиллярную колонку в термостате колонок к втулке ПИД (для набивки колонки) подсоединить кронштейн с шпиготкой из комплекта инструмента и принадлежностей согласно п. 4.3.5 технического описания 1.550.150 Т0.

Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов про-

водит через 1,5 часа после включения хроматографа при температурах:

колонок - 373 К ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), испарителя - 423 К ($150 \text{ }^\circ\text{C}$), детектора - 423 К ($150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Переключатель входного делителя на БД-36 поставить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "4".

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 5% шкалы КСП, что составляет $2,0 \cdot 10^{-13} \text{ А}/\text{ч}$, а уровень флуктуа-ционных шумов - $0,5 \%$ шкалы КСП, что составляет $2,0 \cdot 10^{-14} \text{ А}$.

3.2.6. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала с ДПР

Условия определения: колонка стеклянная длиной 1 м с хроматомом N-АМ-НМДЬ, пропитанным $3-5 \%$ силиконом SE-30.

Свеженалобнуур колонку продукт чистым газом-носителем при температуре 473 К ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 8 часов.

Расход газа-носителя - азота особой чистоты - $(30 \pm 1) \text{ см}^3/\text{мин}$.

Измерение проводят через 2 часа после включения хроматографа при температурах: колонок - 473 К ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) (задается ступенчато, первоначально $100 \text{ }^\circ\text{C}$, а через $0,5$ часа - $200 \text{ }^\circ\text{C}$), испарителя - 573 К ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), детектора - 573 К ($300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Переключатель входного делителя на БД-36 установить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "4". Соединительный кабель (ВВ-ВК) на выносном блоке ВВ подсоединить к разъему 1.

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 5% шкалы КСП, что составляет $2 \cdot 10^{-13} \text{ А}/\text{ч}$, а уровень флуктуационных шумов - $0,5 \%$, что составляет $2 \cdot 10^{-14} \text{ А}$.

3.2.7. Определенные дрейфы и уровни флукуационных шумов о БИД

Условия обмерления: колонка - по п. 3.2.6.
Расход газов: азота - $45 \text{ см}^3/\text{мин}$, водорода - $65 \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха - $(110 \pm 5) \text{ см}^3/\text{мин}$.

Измерения проводятся с микрофренциальным фильмом на оску через два часа после включения хроматографа при температуре: колонки - 463 К ($190 \text{ }^\circ\text{C}$), молярителя - 513 К ($240 \text{ }^\circ\text{C}$), детектора - 473 К ($200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Переключатель входного делителя на БИД-36 установить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "64".

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 5% шкалы КСИ, что составляет $3,2 \cdot 10^{-11} \text{ А/ч}$, а уровень флукуационных шумов - 0,5%, что составляет $3,2 \cdot 10^{-12} \text{ А}$.

3.2.8. Определенные дрейфы и уровни флукуационных шумов о ТИД

Условия обмерления: колонка - по п. 3.2.6.
Расход газов: азота - $(30 \pm 1) \text{ см}^3/\text{мин}$, водорода - $(15-16) \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха - $(160-180) \text{ см}^3/\text{мин}$ - для флукуационного канала; азота - $(33-35) \text{ см}^3/\text{мин}$, водорода - $(14-15) \text{ см}^3/\text{мин}$, воздуха - $(160-180) \text{ см}^3/\text{мин}$ - для азотного канала.

Измерения проводятся через 2 часа после включения хроматографа при температурах: колонки - 463 К ($190 \text{ }^\circ\text{C}$), молярителя - 503 К ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), детектора - 593 К ($320 \text{ }^\circ\text{C}$).

Переключатель входного делителя на БИД-36 установить в положение "10", а переключатель делителя выходного сигнала - в положение "32".

Дрейф нулевого сигнала не должен превышать 20% шкалы КСИ, что составляет $6,4 \cdot 10^{-12} \text{ А/ч}$, а уровень флукуационных шумов - 0,5%, что составляет $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ А}$.

Д.Н.С.Р.

3.3. Определенные амплитуды входного сигнала проводят о казахим из детекторов, входящих в комплект хроматографа.

Для определения амплитуды (высоты пика контрольного вещества) на вход хроматографа подать равную смесь, регистрирующую на печатателем устройстве САА-06 или САА-05-01 (мод. 550), работавшем в режиме интегрирования, высоту h и площадь S пиков контрольного вещества и определить среднее арифметическое значение высоты h и площади S.

Значение амплитуды h, должно быть не менее нормального значения h норм, которое определяют по формуле:

$$h \text{ норм} = K \cdot \bar{C} \quad (1)$$

где K - коэффициент преобразования средней концентрации \bar{C} контрольного вещества в детекторе в сигнал высоты; нормуемой отдельно для каждого детектора.

Для ИИД $K = 4,0 \cdot 10^9$ о САА-06, $K = 8,0 \cdot 10^6$ о САА-05-01 (мод. 550).

Для ДТД - $1,0 \cdot 10^7$.

Для ДИР - $1,0 \cdot 10^{12}$ о САА-06, $K = 2 \cdot 10^9$ о САА-05-01 (мод. 550).

Для ИЭД (фосфор) - $5,0 \cdot 10^{12}$ о САА-06, $K = 1,0 \cdot 10^{10}$ о САА-05-01.

Для ИЭД (сера) - $2,5 \cdot 10^{12}$ о САА-06, $K = 5,0 \cdot 10^9$ о САА-05-01.

Для ТИД (фосфор) - $3,2 \cdot 10^{12}$ о САА-06, $K = 6,4 \cdot 10^9$ о САА-05-01.

Для ТИД (азот) - $2,1 \cdot 10^{11}$ о САА-06, $K = 4,3 \cdot 10^8$ о САА-05-01.

Для ИИД в масштабной колонке - $2,5 \cdot 10^7$.

Среднее значение концентрации \bar{C} контрольного вещества в детекторе рассчитывают по формуле:

$$\bar{C} = \frac{G \cdot h}{S \cdot Q}, \quad (2)$$

где G — количество введенного в хроматограф контрольного вещества, мг;

Q — скорость газа-носителя, см³/о.

При дозирования газовым краном G рассчитывают по формуле:

$$G = \frac{7,06 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot V_q \cdot C}{T}, \quad (3)$$

где P — атмосферное давление, мм рт.ст.;

V_q — вместимость дозы, см³;

T — температура газана-дозатора, К;

C_0 — объемная доля вещества в пробе, %.

При дозирования микрошприцем G рассчитывают по формуле:

$$G = C_0 \cdot V_q, \quad (4)$$

где C_0 — массовая концентрация вещества (метакрола с ТИД, ПИД, лицензия с ДИР, нонана с ПИД в мод. 550) в растворе, мг/см³;

V_q — объем пробы с учетом объема жидкости, испарившейся из иглы микрошприца при дозировании, см³.

При дозировании микрошприцем чистого вещества в случае работы с капиллярной колонкой G рассчитывают по формуле:

$$G = \frac{\rho \cdot V_q \cdot Q_{\text{кол}} \cdot 10^3}{Q}, \quad (5)$$

где ρ — значение плотности вещества (додекана), г/см³;

14

V_q — объем пробы, см³;

$Q_{\text{кол}}$ — расход газа-носителя через колонку, см³/о;

$Q_{\text{общ}}$ — расход газа-носителя через сброс, см³/о.

Значение \bar{C} контрольного вещества рассчитывают по формуле:

$$\bar{C} = \frac{G \cdot h}{S \cdot Q}, \quad (6)$$

где Q — расход газа-носителя для поддува в детектор.

При измерениях рекомендуется параллельно производить запись аналогового сигнала на ленте КСП4, используя соответствующий множитель шкалы, с целью контроля качества разделения компонентов анализируемых смесей и упрощения ориентации в записи сигналов на ленте печатающего устройства.

Допускается подбор температур колонок и испарителя в пределах ± 20 К (± 20 °С) от указанных значений с целью достижения наиболее полного разделения контрольных веществ.

При работе с ионизационными детекторами регистрируемые значения h и S следует увеличить в 10 раз при входном измерительном сопротивлении 10^9 Ом, в 100 раз — при сопротивлении 10^8 Ом и в 1000 раз — при сопротивлении 10^7 Ом (для САА-06).

3.3.1. Определение амплитуды выходного сигнала с ПИД и ДИД проводят при дозировании газовым краном контрольной смеси — пропана в азоте или гелии. Объемная доля пропана в азоте (гелии) — 0,5 %.

Условия определения — по п. 3.2.3 и 3.2.4. Объем дозы — 0,125 см³.

15

Колонка обогатительная объемом $0,8 \text{ см}^3$, заполненная молекулярными ситами Саа или Мах (фракция 0,2-0,3 мм), прокаленными при температуре 673 К (400 °С) в течение четырех часов. Температура десорбции - 503 К (230 °С). В качестве контрольного вещества используется пропан в азоте с объемной долей пропана 0,001 %. Объем смеси - $\sim 200 \text{ см}^3$.

К штуцеру ГАЗ-НОСИТЕЛЬ на задней панели обогатительного устройства подсоединить азот с БПГ-1Б хроматографа. К штуцеру АНАЛИЗИРУЕМЫЙ ГАЗ ВХОД подсоединить через редуктор баллон с контрольной смесью пропана в азоте. Объемная доля пропана в азоте - 0,001 %.

К штуцеру крана-дозатора через переходную трубку и тройник с дозатором подсоединить обогатительную колонку. Тройник с дозатором присоединить на вход анализируемого газа в обогатительную колонку.

К штуцеру АНАЛИЗИРУЕМЫЙ ГАЗ ВХОД подсоединить обратку для измерения расхода газа. Кран-дозатор установить в положение ОТБОР ПРОПАНА и с помощью дрессели установить расход анализируемого газа в пределах от 10 до 30 $\text{см}^3/\text{мин}$. Провести анализ пропана с предварительным обогащением следующим образом. Установить кран-дозатор в среднее положение. Снять электрощель с обогатительной колонки и опустить ее для охлаждения в сосуд с водой на 1 мин.

(Менять сосуд с водой на сосуд с водой комнатной температуры). Провести кран-дозатор в положение ОТБОР ПРОПАНА и пропустить через обогатительную колонку $\sim 200 \text{ см}^3$ смеси пропана в азоте с объемной долей пропана в азоте 0,001 %. Объем смеси зависит от расхода анализируемого газа и времени пропускания его через обогатительную колонку. Поэтому необходимо следить за постоянством расхода

да анализируемого газа. Время пропускания анализируемого газа через обогатительную колонку должно быть одинаковым во всех анализах и контролироваться с помощью секундомера.

Установить кран-дозатор в среднее, нейтральное положение, снять сосуд с водой, поместить обогатительную колонку в электронагреватель, переключить кран в положение ПРОДУВКА и одновременно включить запись диаграммной ленты. Переключить кран в среднее положение. Снять электронагреватель обогатительной колонки и поместить колонку для охлаждения в сосуд с водой на 1 мин. Провести десять последовательных анализов пропана с обогащением. Определить среднее значение выходного сигнала и вычислить СКО. Полученное значение СКО площади пиков контрольного вещества не должно превышать 10 %.

3.4.10. Определение изменения выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа проводят с каждым детектором: с ПИД и ДТД по п. 3.4.1 в изотермическом режиме с газовым краном, с ПИД по нонану (мод. 550) по п. 3.4.1, с ПИД по п. 3.4.6, с ТИД по п. 3.4.5, с ДПР по п. 3.4.4.

Контрольную смесь для определения с детекторами ДПР, ТИД и ПИД в количестве 100 мл хранить в герметично закрытой посуде в холодильнике. При дозировании использовать "свежие" порции смеси.

Определяют средние арифметические значения высот пиков и времен удерживания контрольного вещества.

После выхода хроматографа на режим проводят десять последовательных измерений выходного сигнала и находят их средние значения (\bar{X}_0).

Через 48 часов непрерывной работы хроматографа снова

ленное значение напряжения поддерживать постоянным в течение всей проверки.

Установить коэффициент деления M_1 с помощью ключичного переключателя равным "1" (переключатель 1/64 должен быть отжат). Измерить величину выходного напряжения $U_{1,1}$. На короткое время следует изменить коэффициент деления и затем вернуть его к исходному значению.

Зарегистрировать показания вольтметра ($U_{1,2}$). Операцию следует повторить пять раз, определить среднее арифметическое значение показаний измерительного прибора (U_1).

При каждом значении коэффициента деления сигнала (M_1) следует провести операцию, указанные выше, и определить среднее арифметическое значение показаний вольтметра (U_1).

Относительную погрешность деления сигнала (δM_1) определить по формуле:

$$\delta M_1 = \left(1 - \frac{U}{M_1 \cdot U_1}\right) \cdot 100. \quad (9)$$

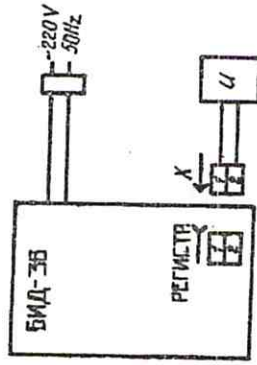
Относительная погрешность коэффициента деления сигнала не должна превышать $\pm 1,0\%$.

Для проверки относительной погрешности деления входного сигнала блока ионизационного детектирования БИД-36 собрать поверочную схему согласно рис. 2, закрыв вход усилителя заглушкой.

Включить блок БИД-36 и цифровой вольтметр в сеть. Переключатель входного деления установить в положение "10¹⁰". Измерение проводить через 30 мин после включения приборов.

Клавишей ПИД отключить высоковольтный источник ± 300 В, клавишу КСП поставить в положение "+", и нажать клавишу

Схема для проверки погрешности деления выходного сигнала БИД-36



X - разъем РИЭИ-1-5;

U - цифровой вольтметр, например, Ц-300

Рис. 2

Включают также ардметическое значение \bar{X} и значение относительного изменения выходного сигнала A по формуле:

$$A = \frac{\bar{X} - X_{гр}}{X_{гр}} \quad (11)$$

где $X_{гр}$ - значение выходного сигнала, соответствующее по градуировочной характеристике концентрации C анализируемого компонента.

Значение A не должно превышать более чем в 1,4 раза погрешность градуировки, установленную ИТД. Если значение A превышает указанное, то проводят проверку градуировки по п.п. 3.4.1-3.4.10.

Примечание. Если в ИТД на метику выполнения измерения не нормирована статическая характеристика преобразователя, то определяют относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала, подавая на вход хроматографа аттестованную смесь. Концентрация компонентов в смеси должна соответствовать указанной в ИТД.

4. ОБОЗНАЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Результаты проверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения 2 раздельно для каждого детектора.

4.2. Положительные результаты государственной первичной поверки оформляют заново в протоколе, удостоверенной подписью поверителя, и опечатывают крепежные винты на корпусах блоков прибора.

КОМПЕНС. Установить переключатель выходного делителя в положение "1" и ручкой КОМПЕНС. выставить направление $U = 0,8 \text{ В} \pm 5\%$ (по цифровому вольтметру).

Установить переключатель выходного делителя в положение "2". Измерить величину выходного напряжения $U_{2,1}$. На короткое время изменить коэффициент деления, а затем вернуть его в исходное состояние. Зарегистрировать показания вольтметра $U_{2,2}$.

Операцию следует повторить пять раз и определить среднее арифметическое из показаний вольтметра U_2 . При каждом значении коэффициента деления сигнала (M_1) следует провести операцию, указанную выше, и определить среднее арифметическое значение показаний вольтметра U_1 .

Относительную погрешность деления выходного сигнала (δM_1) рассчитать по формуле:

$$\delta M_1 = \left(1 - \frac{U}{M_1 \cdot U_1}\right) \cdot 100. \quad (10)$$

Относительная погрешность деления выходного сигнала δM_1 не должна превышать $\pm 1\%$.

3.4.12. Определение стабильности градуировочной характеристики

На вход хроматографа девять раз подать градуировочную смесь, указанную в ИТД на методику выполнения измерений с концентрацией C анализируемого компонента, соответствующей начальному значению диапазона измерений, и вычислит значение выходного сигнала X_1 . Значения концентрации компонентов в градуировочной смеси должны соответствовать значениям, указанным в ИТД на методику выполнения измерений. Погрешность измерений концентрации в смеси должна также соответствовать требованиям ИТД.

П Р О Т О К О Л №

поверки хроматографа, принадлежащего
Дзержинскому ОКБА НПО "Химавтоматика"

Тип хроматографа - Цвет-500М, модель
Детектор

Изготовитель - Дзержинское ОКБА,
год изготовления 19 г.

Порядковый номер

Наименование и номера блоков:

Блок аналитический ВА-95

Блок управления ВУ-125

Блок ионизационного детектирования ВИД-36

Блок питания детекторов ВИД-56

Блок подготовки газов ВПГ-1В

Система автоматизации анализа САА-03-03

Система автоматизации анализа САА-05-01

Усилитель дифференцирующий УД-2М

Устройство обогагательное УО-89

Устройство равновесного пара УРП-82

Блок дозирования газов ВДГ

Потенциометр автоматический КСП4-909

Условия поверки:

| | |
|---------------------------------|---------|
| Температура окружающего воздуха | К (°С); |
| Атмосферное давление | кПа; |
| Относительная влажность | %; |
| Напряжение питания | В |

4.3. Положительные результаты ведомственной первичной поверки оформляют записью в паспорте в порядке, установленном ведомственной метрологической службой.

4.4. Положительные результаты государственной периодической поверки оформляют выдачей свидетельства устаовленной формы и вновь опломбировуют крепежные винты на корпусах блоков хроматографа.

4.5. Положительные результаты ведомственной периодической поверки оформляют в порядке, установленном ведомственной метрологической службой.

4.6. Хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящего стандарта, к выпуску в обращение и применению не допускают и на них выдают извещение с указанием причин непригодности.

1. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

| | | |
|-------------------------------------|--------------------|----------------|
| Наименование параметров | Значение параметра | |
| | по паспорту | действительное |
| Дрейф нулевого сигнала | | |
| Уровень флуктуаций нулевого сигнала | | |

2. Определение амплитуды выходного сигнала

| | | | |
|----------------------------|---|----------------------------|---|
| Значения выходного сигнала | Среднее арифметическое значение выходного сигнала | Значение амплитуды сигнала | Минимальное допустимое значение амплитуды выходного сигнала |
| | | | |

3. Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

| | | |
|----------------------------|---|---|
| Значение выходного сигнала | Среднее арифметическое значение выходного сигнала | Среднее квадратическое отклонение выходного сигнала |
| t_1 | \bar{h}_t | $\delta_{t, \delta h}$ |

4. Определение изменения выходных сигналов за 48 часов по программе работы

| | | | | |
|----------------------------|---|-------------|----------------------|-------------------------|
| Значение выходного сигнала | Среднее арифметическое значение сигнала | | Значение по паспорту | Действительное значение |
| | h_{t_1} | \bar{h}_t | | |
| t_1 | s_{t_1} | \bar{s}_t | $\delta_{t, t}$ | $\delta_{t, s}$ |
| | | | | |

5. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Значение коэффициента деления | Значение напряжения на выходе, мВ | Погрешность коэффициента деления, % |
| | | |

6. Определение стабильности градуировочной характеристики

| | | | |
|----------------------------|------------------------------------|---|---|
| Значение выходного сигнала | Среднее значение выходного сигнала | Значение выходного сигнала по градуировочной характеристике | Относительное изменение выходного сигнала |
| X | \bar{X} | $X_{гр}$ | A |

Заключение по результатам поверки _____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности) _____

№ _____ от _____ 19 ____ г.

Поверку проводил _____

_____ 19 ____ г.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

М Е Т О Д И К А

приготовления контрольных смесей для проверки
и испытаний хроматографов аналитических
лабораторий серии "Цвет-500М".

Настоящая методика устанавливает метод приготовления
контрольных смесей, используемых при проверке метрологи-
ческих характеристик хроматографов.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.1. Массовые концентрации контрольных веществ должны
соответствовать значениям, указанным в технических усло-
виях на хроматограф и в методических указаниях по повер-
ке, с отклонением от номинального значения на $\pm 10\%$ от-
носительных.

I.2. Контрольные смеси готовить в весообъемным, объем-
ным и весовым методами.

I.3. Массовая концентрация контрольного компонента
в растворе, приготовленном в весообъемным методом опреде-
ляется по формуле:

$$C = \frac{m_1}{V} \quad (I.1)$$

где m_1 — масса растворенного контрольного компонента,
мг;

V — объем приготовленного раствора, см³.

I.4. Контрольные смеси с меньшим значением концент-
раций готовить разбавлением приготовленного по п. I.3
раствора с маломольным значением массовой концентрации.

2.5. Трипекан "УЧ" для хроматографии по ТУ 6-09-4457-77 с содержанием основного компонента 98 %.

2.6. Гексадексан "УЧ" по ТУ 6-09-3659-74 с содержанием основного компонента 98 %.

2.7. Нонан - ГСО 2585-83 с содержанием основного компонента 98 %.

2.8. Ундекан "У" по ТУ 6-09-3706-74 с содержанием основного компонента 98 %.

2.9. Липдан (γ-гексахлорциклопексан) - ГСО 1855-80 с содержанием основного компонента 99,8 %.

2.10. Метилфос - ГСО 1854-80 с содержанием основного компонента 99,5 %.

2.11. Ацетон "ОСУ" по ТУ 6-09-3513-82 с содержанием основного компонента 99,8 %.

2.12. Стандартные образцы раствора аэобензола в бензоле ГСО 1949-80.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

3.1. Перед проведением операций по приготовлению контрольных смесей используемые реактивы, растворители, химическую посуду выдерживать в помещении, где будут готовиться контрольные смеси, не менее 2 часов.

3.1.1. Температура окружающей среды при приготовлении контрольных смесей (20 ± 2) °С.

3.2. Приготовить смесь гексадекана в гексадекане с объемной долей 0,5 (50 %).

1.5. Массовая концентрация контрольного компонента

в растворах, приготовленных разбавлением растворов массовой концентрации C_0 , определяется по формуле:

$$C_x = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_2} \quad (1.2)$$

где C_x - массовая концентрация компонента в растворе, приготовленном разбавлением раствора с массовой концентрацией C_0 , г/см³;

C_0 - массовая концентрация контрольных компонентов в растворе, приготовленном в исходном состоянии по п. 1.2, г/см³;

V_1 - аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_0 , см³, необходимая для приготовления раствора с массовой концентрацией C_x в объеме V_2 , см³;

V_2 - объем приготовленной контрольной смеси с массовой концентрацией C_x , см³.

2. РЕАКТИВЫ И ОБЕЗУДОЖИВАНИЕ

2.1. Весы лабораторные рычажные 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,2 мг по ГОСТ 24104-80Б.

2.2. Колбы измеренные 2 или 4, вместимостью 1000, 500, 100, 50 и 25 см³ 1 или 2 класса точности по ГОСТ 1770-74.

2.3. Пипетки 2 класса с номинальной вместимостью 10, 2, 1 и 0,1 см³ по ГОСТ 20292-74.

2.4. Гексан "УЧ" по ТУ 6-09-4521-77 с содержанием основного компонента 99 %.

3.2.1. В подготовленный сосуд пипетками на 10 см^3 отобрать по 10 см^3 глицерина и гексадекана.

Погрешность приготовления смеси по тридекану составляет от 3,5 % отн.

3.3. Приготовить смесь нонана в уцекане о объемной долей 0,004 (0,4 %).

3.3.1. Вынуть и высушить мерную колбу вместимостью 500 см^3 .

3.3.2. Пипеткой на 2 см^3 набрать 2 см^3 нонана и перенести его в колбу. Той же пипеткой набравят десять раз уцекан и переносит в колбу. Затем объем раствора в колбе доводят уцеканом.

Погрешность приготовления смеси по нонану составляет 3,0 % отн.

3.4. Приготовить раствор метафоса в ацетоне с массовой долей концентрации $0,001 \text{ мг/см}^3$.

3.4.1. Взвесить тщательно вымнуту и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см^3 .

3.4.2. Взвесить в колбе 50 мг метафоса.

3.4.3. В колбу со взвешенным метафосом внести ацетон, тщательно перемешать и добавить ацетон до митовой риски так, чтобы нижний край мениска касался верхнего края отметки шкалы. Содержимое колбы тщательно перемешать.

3.4.4. Рассчитать массовую концентрацию приготовленного раствора по п. 1.3. Массовая концентрация метафоса составляет $1,0 \text{ мг/см}^3$.

3.4.5. Из исходного раствора, приготовленного по п. 3.4.1-3.4.4, приготовить контрольную смесь с массовой

концентрацией $0,001 \text{ мг/см}^3$ метафоса в ацетоне.

3.4.6. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 перенести пипеткой $0,5 \text{ см}^3$ исходного раствора, приготовленного по п. 3.4.1-3.4.4.

Разбавить ацетоном по способу, указанному в п. 3.4.3. Погрешность приготовления смеси по метафосу составляет от 3 % отн.

3.5. Приготовить раствор лициана (Г - гексагалорцикло-гексана (Г - ГХП) с массовой концентрацией $0,00002 \text{ мг/см}^3$ в гексане.

3.5.1. Взвесить тщательно вымнуту и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см^3 .

3.5.2. Взвесить в колбе 25 мг Г - ГХП.

3.5.3. В колбу внести гексан по способу, описанному в п. 3.4.3.

3.5.4. Рассчитать массовую концентрацию Г - ГХП по п. 1.3.

Массовая концентрация Г - ГХП составляет $0,5 \text{ мг/см}^3$.

3.5.5. Из исходного раствора, приготовленного по п. 1.3. 3.5.1-3.5.4, приготовить смесь с массовой концентрацией $0,002 \text{ мг/см}^3$ Г - ГХП.

3.5.6. В мерную колбу вместимостью 250 см^3 перенести пипеткой 1 см^3 исходного раствора, приготовленного по п. 1.3. 3.5.1-3.5.4.

Разбавить гексаном, доведя уровень гексана до метки по способу, описанному в п. 3.4.3.

3.5.7. Рассчитать массовую концентрацию Г - ГХП по п. 1.5. Массовая концентрация Г - ГХП в растворе, при-

готовленным по п. 3.5.6, составляет 0,002 мг/см³.

3.5.8. Из раствора, приготовленного по п. 3.5.6, методом разбавления приготовить контрольную смесь с массовой концентрацией 0,00002 мг/см³ γ-ГХЦ.

3.5.9. В мерную колбу вместимостью 100 см³ перенести пипеткой 1 см³ раствора, приготовленного по п. 3.5.6.

Разбавить гексаном, доведя уровень гексана до метки, по способу, описанному в п. 3.4.3.

Погрешность приготовления смеси по γ-гексахлорцикло-гексану составляет 2,6 % отн.

3.6. Приготовить раствор метафоса в ацетоне с массовой концентрацией 0,01 мг/см³.

3.6.1. Взвесить тщательно вымытую и высушенную мерную колбу вместимостью 50 см³.

3.6.2. Взвесить в колбе 50 мг метафоса.

3.6.3. В колбу со взвешенным метафосом внести ацетон, тщательно перемешать и довести уровень ацетона до метки по способу, описанному в п. 3.4.3.

3.6.4. Рассчитать массовую концентрацию приготовленного раствора по п. 1.3. Массовая концентрация метафоса составляет 1 мг/см³.

3.6.5. Из исходного раствора, приготовленного по п. 3.6.1-3.6.3, приготовить контрольную смесь с массовой концентрацией метафоса 0,01 мг/см³.

3.6.6. В мерную колбу вместимостью 100 см³ внести 1 см³ раствора, приготовленного по п. 3.6.1-3.6.3. Разбавить ацетоном, доведя уровень ацетона до метки, по способу, описанному в п. 3.4.3.

Погрешность приготовления смеси по метафосу 3 % отн.
3.7. В качестве контрольной смеси, содержащей азобензол, использовать стандартный образец азобензола в бензоле ГСО 1949-80.

3.8. Приготовить раствор ацетона в дистиллированной воде с объемной долей 0,0001 (0,01 %).

3.8.1. Вымыть и высушить мерную колбу вместимостью 1000 см³.

3.8.2. В мерную колбу налить небольшое количество дистиллированной воды. Пипеткой на 0,1 см³ набрать 0,1 см³ ацетона и перенести его в колбу. Затем объем раствора довести в колбе дистиллированной водой до метки (1000 см³).

Погрешность приготовления смеси по ацетону составляет 1,1 % отн.

4. УКАЗАНИЯ ПЕР БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы по приготовлению смесей проводить в вытяжном шкафу, соблюдая правила личной гигиены и противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.1.004-85.

Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005-76.

5. ПРАВИЛА ХРАНЕНИЯ

Контрольные смеси хранить в чистых склянках с хорошо притертыми пробками, вдали от источников огня и нагревательных приборов при температуре 4-8 °С.

Срок хранения исходного раствора 3-5 дней.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К работе по приготовлению контрольных смесей допускаются лица, ознакомленные с настоящей инструкцией и имеющие квалификацию техника химика-аналитика.