
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
8.729—
2010

Государственная система обеспечения
единства измерений

**ХРОМАТОГРАФЫ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ
ЛАБОРАТОРНЫЕ**

Методика поверки

Москва

2011

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева») и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»)

2 ВНЕСЕН Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 995-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

Содержание

| | |
|---|----|
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Термины, определения и сокращения | 2 |
| 4 Операции поверки | 2 |
| 5 Средства поверки. | 3 |
| 6 Условия поверки и подготовка к ней | 4 |
| 7 Проведение поверки | 5 |
| 8 Оформление результатов поверки | 8 |
| Приложение А (рекомендуемое) Инструкция по приготовлению контрольных смесей | 9 |
| Приложение Б (рекомендуемое) Форма протокола поверки. | 10 |
| Библиография. | 12 |

Государственная система обеспечения единства измерений

ХРОМАТОГРАФЫ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ

Методика поверки

State system for ensuring the uniformity of measurements. Analytical gas laboratory chromatographs.
Verification procedure

Дата введения — 2012—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на аналитические газовые лабораторные хроматографы (далее — хроматографы), соответствующие требованиям ГОСТ 26703, и устанавливает методику их первичной и периодической поверок. Хроматографы применяют для анализа химического состава широкой группы веществ, материалов, в том числе входящих в состав объектов окружающей природной среды, и т.п.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 25828—83 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены термины по рекомендациям [1] и [2], ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 контрольное вещество: Вещество, требования к которому установлены в технической документации на хроматографы для каждой системы детектирования, по которому нормируют и контролируют метрологические характеристики хроматографов.

3.1.2 контрольная смесь: Смесь, представляющая собой государственный стандартный образец — поверочную газовую смесь или раствор, приготовленный по приложению А к настоящему стандарту или по приложению к методике поверки хроматографа конкретного типа, — содержащая контрольное вещество и предназначенная для контроля метрологических характеристик.

3.1.3 показатель точности результатов измерений: Установленная характеристика точности результатов измерений, полученных по данной методике измерений.

П р и м е ч а н и е — К показателям точности результатов измерений относятся неопределенность по рекомендациям [1], характеристики погрешности по рекомендациям [2], показатели правильности, прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ДТП — детектор по теплопроводности;
 ДТХ — детектор термохимический;
 ПИД — пламенно-ионизационный детектор;
 ПФД — пламенно-фотометрический детектор;
 ТИД — термоионный детектор;
 ФИД — фотоионизационный детектор;
 ЭЗД — электрозахватный детектор;
 МСД — масс-спектрометрический детектор;
 ГСО — государственный стандартный образец;
 СО — стандартный образец;
 НД — нормативный документ;
 ТУ — технические условия.

4 Операции поверки

4.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 — Операции поверки

| Наименование операции | Номер подраздела, пункта методики | Обязательность проведения операции | | |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | | при выпуске из производства | при выпуске из ремонта | при периодической поверке |
| Внешний осмотр | 7.1 | Да | Да | Да |
| Опробование: | 7.2 | Да | Да | Да |
| - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала | 7.2.4 | Да | Да | Да ¹⁾ |
| - определение дрейфа нулевого сигнала | 7.2.5 | Да | Да | Да ¹⁾ |
| - определение предела детектирования | 7.2.6 | Да | Да | Да ¹⁾ |

Окончание таблицы 1

| Наименование операции | Номер подраздела, пункта методики | Обязательность проведения операции | | |
|---|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | | при выпуске из производства | при выпуске из ремонта | при периодической поверке |
| Определение метрологических характеристик: | 7.3 | Да | Да | Да |
| - определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала | 7.3.1 | Да | Да | Да ¹⁾ |
| - определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы ²⁾ хроматографа | 7.3.2 | Нет | Да | Да ¹⁾ |
| - определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений | 7.3.3 | Нет | Нет | Да ³⁾ |
| ¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563. ²⁾ Время непрерывной работы допускается уменьшать при соответствующем обосновании. ³⁾ При наличии НД на методику измерений. | | | | |

5 Средства поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства поверки (приборы, оборудование, материалы и реактивы), указанные в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 — Средства поверки

| Наименование | Техническая характеристика |
|---|---|
| Весы лабораторные по ГОСТ 53228 | Высокий класс точности, максимальная нагрузка 200 г |
| Микрошприцы типа МШ-10М | Вместимость $10 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ |
| Микрошприцы типа «Газохром-101» | Вместимость $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ |
| СО состава газовой смеси пропан — азот ГСО 4432—88 | Объемная доля пропана 0,2 % |
| СО состава газовой смеси пропан — гелий ГСО 3971—87 | Объемная доля пропана 0,12 % |
| СО состава газовой смеси водород — азот ГСО 3910—87 | Объемная доля водорода от 0,6 % до 1,0 % |
| Бензол ГСО 7141—95 | Массовая доля основного вещества не менее 99,92 % |
| Гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828 | Массовая доля основного вещества не менее 99,85 % |
| Линдан ГСО 7889—2001 | Массовая доля основного вещества не менее 99,60 % |
| Метафос (паратрион-метил) ГСО 7888—2001 | Массовая доля основного вещества не менее 99,40 % |
| Гексахлорбензол ГСО 7495—98 | Массовая доля основного вещества не менее 99,5 % |
| Гексан, х.ч. | Массовая доля основного вещества не менее 99,00 % |
| Октан, х.ч. | Массовая доля основного вещества не менее 99,80 % |

5.2 При проведении поверки применяют вспомогательные материалы и оборудование, указанные в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 — Вспомогательные материалы, оборудование

| Наименование | Техническая характеристика |
|---|---|
| Барометр-анероид БАММ-1 | Диапазон от 80 до 110 кПа |
| Психрометр аспирационный МВ-4М | — |
| Термометр лабораторный ТЛ-4 | Диапазон от 0 °С до 55 °С, цена деления 0,1 °С |
| Бюретка типа 1-2-100-0,2 по ГОСТ 29251 | Класс точности 2, вместимость 100 см ³ |
| Колбы мерные по ГОСТ 1770 | Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100, 500 см ³ |
| Пипетки по ГОСТ 29227 | Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10,0 см ³ |
| Азот особой чистоты по ГОСТ 9293 | Объемная доля основного вещества не менее 99,996 % |
| Гелий газообразный, марка А | Объемная доля основного вещества не менее 99,995 % |
| Аргон газообразный, высший сорт | Объемная доля основного вещества не менее 99,992 % |
| Водород технический, марка А по ГОСТ 3022 | Объемная доля основного вещества не менее 99,99 % |
| Воздух по ГОСТ 17433 | Класс загрязненности I |
| Оксид алюминия активный, марка АОА-1 | Фракция от 0,25 до 0,50 мм |
| Хроматон N-AW DMCS | Фракция от 0,125 до 0,160 мм |
| Молекулярные сита СаА (5 А) | Фракция от 0,2 до 0,4 мм |
| Жидкая фаза SE-30 | — |
| Колонки газохроматографические (стеклянные или металлические) | Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм |
| Колонки капиллярные типа НР-5 (5 % фенил)-метил-силикон | 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм |

5.3 Допускается использовать другие средства поверки, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в настоящем стандарте.

6 Условия поверки и подготовка к ней

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

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

6.2 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- приготовление контрольных растворов (инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении А);
- подготовка колонок в соответствии с эксплуатационной документацией (НД на методику измерений);
- проверка герметичности газовых линий в соответствии с НД на хроматограф.

6.3 Требования безопасности

6.3.1 Все работы, относящиеся к поверке хроматографа, должны быть выполнены с соблюдением требований безопасности, приведенных в руководстве по эксплуатации, а также в правилах [3].

6.3.2 При поверке должны быть соблюдены требования безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007.

6.3.3 При эксплуатации хроматограф должен быть заземлен.

6.3.4 Мощность дозы радиоактивного излучения на поверхности детектора ЭЗД не должна превышать значений, указанных в ГОСТ 26703.

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают следующее:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость маркировки.

7.2 Опробование

7.2.1 Опробование осуществляют в соответствии с требованиями НД на хроматограф. Хроматограф включают и после стабилизации режима работы определяют уровень шумов, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования.

7.2.2 При проверке ДТП и ДТХ в качестве газа-носителя используют гелий, при проверке других детекторов — гелий (кроме ЭЗД) или азот. При проверке уровня шумов задают фильтрацию — 1 Гц.

Типичные значения параметров режима работы хроматографа приведены в таблице 4.

7.2.3 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563, опробование выполняют в соответствии с разделом «Подготовка к выполнению измерений»: после включения хроматографа проверяют правильность установки параметров режима работы.

Т а б л и ц а 4 — Значения параметров

| Детектор | Наименование параметра | Значение параметра |
|----------|---|--------------------|
| ПИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 160 ± 10 |
| | - испарителя | 150 ± 10 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин | 25 ± 10 |
| ДТП | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 180 ± 20 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин | 25 ± 10 |
| ДТХ | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 50 ± 20 |
| | - детектора | 40 ± 15 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин | 25 ± 10 |
| ФИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 60 ± 20 |
| | - детектора | 180 ± 20 |
| | - испарителя | 160 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин | 25 ± 10 |
| ЭЗД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 190 ± 20 |
| | - детектора | 250 ± 20 |
| | - испарителя | 250 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот), см ³ /мин | 30 ± 10 |
| ТИД | Температура термостатов, °С: | |
| | - колонок | 190 ± 20 |
| | - детектора | 300 ± 50 |
| | - испарителя | 250 ± 20 |
| | Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин | 25 ± 10 |

Окончание таблицы 4

| Детектор | Наименование параметров | Значение параметра |
|--|---|---|
| ПФД | Температура термостатов, °С: - колонок - детектора - испарителя Расход газа-носителя (азот или гелий), см ³ /мин | 200 ± 20 200 ± 20 250 ± 20 20 ± 10 |
| МСД | Температура термостатов, °С: - испарителя - колонок в режиме программирования: - скорость нагрева, °С/мин - начальная температура - конечная температура Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин | 220—300 10—30 (40—90) — 1 мин (225—250) — 5 мин 1—1,5 |
| Примечание — Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа для соответствующих детекторов. | | |

7.2.4 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ'_x ПИД, ПФД, ТИД, ФИД [в амперах (А)] и ДТП и ДТХ [в вольтах (В)] определяют по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{пр}}, \quad (1)$$

где Δ_x — максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала в вольтах с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитывают;

$K_{пр}$ — коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с НД на хроматограф.

Значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ'_x ЭЗД [в амперах (А)] определяют по формуле

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x K_{пр}}{U_{вых}}, \quad (2)$$

где $U_{вых}$ — выходной сигнал усилителя, В.

Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений, указанных в НД на хроматограф.

7.2.5 За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 ч.

Дрейф нулевого сигнала Δ'_y определяют следующим образом.

В течение 1 ч регистрируют хроматограмму без ввода пробы.

Значение дрейфа нулевого сигнала ПИД, ПФД, ТИД, ФИД [в амперах в час (А/ч)] и ДТП и ДТХ [в вольтах в час (В/ч)] определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{пр}}, \quad (3)$$

где Δ_y — смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, В.

Значение дрейфа нулевого сигнала ЭЗД [в амперах в час (А/ч)] определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y K_{пр}}{U_{вых}}. \quad (4)$$

Полученные значения дрейфа нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений, указанных в паспорте на хроматограф.

7.2.6 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф пять или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный образец (таблица 5). Раствор объемом $(1—3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ вводят с помощью дозатора автоматического жидкостного шприца или микрошприца, газовую смесь $0,1—2 \text{ см}^3$ — газовым краном-дозатором или газовым автоматическим дозатором.

Режимы поверки и газ-носитель — в соответствии с таблицей 4.

Т а б л и ц а 5 — Контрольные образцы

| Детектор | Массовая концентрация (объемная доля) контрольного вещества | Колонка, сорбент (рекомендуемые) |
|----------|---|--|
| ПИД, ДТП | Гептан в октане, $0,5—1,0 \text{ мг/см}^3$ | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| | Пропан в азоте (гелии), $0,18\%—3,3\%$ | Оксид алюминия AOA-1 |
| ДТХ | Водород в азоте $0,6\%—1,0\%$ | Молекулярные сита CaA (5 A) |
| ФИД | Бензол в октане, $0,1 \text{ мг/см}^3$ | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| ЭЗД | Линдан в гексане, $(4,0—5,0) \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3$ | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| ТИД, ПФД | Паратион-метил (метафос) в гексане, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$ | Хроматон N-AW-DMCS SE-30 |
| МСД | Гексахлорбензол в изоктане, $1 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$ | Капиллярная колонка типа RTX 5MS ($15 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$) или HP-5 ($5\% \text{ фенил-метил-силикон}$ ($30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мкм}$)) |

Предел детектирования детекторов C_{\min} , г/с (кроме ДТП, ДТХ), рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{\bar{S}}, \quad (5)$$

для ДТП и ДТХ, г/см³, — по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{\bar{S} V_{\text{гн}}}, \quad (6)$$

где G — масса контрольного вещества, г;

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

$V_{\text{гн}}$ — расход газа-носителя, см³/с.

Массу контрольного вещества при использовании раствора $G_{\text{ж}}$ определяют по формуле

$$G_{\text{ж}} = V_{\text{ж}} C_{\text{н}} K, \quad (7)$$

где $V_{\text{ж}}$ — объем раствора, см³;

$C_{\text{н}}$ — концентрация контрольного вещества, г/см³;

K — коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в паратион-метиле (метафосе), равный 0,12.

В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

При использовании газовой пробы массу контрольного вещества $G_{\text{г}}$ определяют по формуле

$$G_{\text{г}} = V_{\text{г}} \frac{0,01 p M C_{\text{г}}}{R(t + 273)}, \quad (8)$$

где $V_{\text{г}}$ — объем газовой пробы, см³;

p — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса. Для пропана $M = 44 \text{ г/моль}$,
для водорода $M = 2 \text{ г/моль}$;

$C_{\text{г}}$ — объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

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

t — температура окружающей среды, °С.

Полученные значения предела детектирования должны быть не более указанных в руководстве по эксплуатации (или паспорте) хроматографа.

7.2.7 При опробовании хроматографов с масс-спектрометрическим детектором в режиме ионизации электронным ударом определяют отношение сигнал/шум по масс-спектрограмме на молекулярном пике M/Z 284. В хроматограф вводят 1 мм^3 контрольного образца по таблице 5 не менее пяти раз. С

использованием системы обработки данных находят значение отношения сигнал/шум, которое должно быть не менее указанного в НД на хроматограф.

7.3 Определение метрологических характеристик

7.3.1 Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала определяют при условиях, указанных в таблицах 4 и 5, одновременно допускается выполнять определение предела детектирования.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех нормируемых информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания t , высоты h или площади пика S .

В хроматограф вводят пробу 5—10 раз. Определяют значения выходного сигнала (h_i, t_i, S_i), находят их средние арифметические значения ($\bar{h}, \bar{t}, \bar{S}$).

Значения относительного СКО $\sigma_t, \sigma_h, \sigma_s, \%$, определяют по формулам:

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (9)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (10)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (11)$$

где n — число результатов измерений, полученное после исключения выбросов (по ГОСТ Р ИСО 5725-2).

Полученные значения относительного СКО должны быть не более указанных в руководстве по эксплуатации (или паспорте) хроматографа.

7.3.2 Относительное изменение параметров выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы определяют следующим образом.

Проводят операции по 7.3.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала — $\bar{X}(\bar{h}, \bar{t}, \bar{S})$. Через 48 ч непрерывной работы (для хроматографов с МСД — через 8 ч) снова проводят измерения по 7.3.1 и определяют средние арифметические значения параметров $\bar{X}_t(\bar{h}_t, \bar{t}_t, \bar{S}_t)$.

Относительное изменение параметров выходного сигнала (высоты или площади пика и времени удерживания) $\delta_t, \%$, за 48 ч непрерывной работы определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}}{\bar{X}} 100. \quad (12)$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала δ_t должны быть не более указанных в руководстве по эксплуатации (паспорте) на хроматограф.

7.3.3 При проведении периодической проверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, отвечающие требованиям ГОСТ Р 8.563, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в НД на методики измерений [4].

8 Оформление результатов поверки

8.1 При оформлении результатов поверки в виде протокола руководствуются приложением Б.

8.2 Если хроматограф по результатам поверки признают пригодным к применению, то на него или техническую документацию наносят поверительное клеймо и выдают свидетельство о поверке по форме, приведенной в правилах [5].

8.3 Если по результатам поверки хроматограф признают непригодным к применению, поверительное клеймо гасят, свидетельство о поверке аннулируют, выписывают извещение о непригодности по форме, приведенной в правилах [5], или вносят соответствующую запись в техническую документацию.

**Приложение А
(рекомендуемое)**

Инструкция по приготовлению контрольных смесей

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

Диапазон содержания контрольного вещества — от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10 мг/см^3 . Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 5.

А.1 Процедура приготовления растворов

А.1.1 Растворы массовой концентрацией от 1 до 10 мг/см^3 приготавливают объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества C_i , мг/см^3 , определяют по формуле

$$C_i = \frac{m_i}{V}, \quad (\text{А.1})$$

где m_i — масса контрольного вещества, мг;

V — объем приготовленного раствора, см^3 .

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

А.1.3 Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более чем на $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

А.1.4 Определяют массу m_1 мерной колбы вместимостью 100 см^3 . Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

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

А.1.6 Вычисляют массу контрольного вещества m , мг, по формуле

$$m = m_2 - m_1. \quad (\text{А.2})$$

А.1.7 В колбу с контрольным веществом вводят от 20 до 25 см^3 растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см^3 . Тщательно перемешивают раствор.

А.1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по А.1.1.

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

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

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

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

где n — номер ступени разбавления исходного контрольного раствора концентрацией C_0 ;

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

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

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

А.2 Хранение контрольных растворов

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

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

**Приложение Б
(рекомендуемое)**

Форма протокола поверки

Протокол № _____
поверки хроматографа, принадлежащего

_____ наименование организации

Тип хроматографа _____ Заводской номер _____

Детектор _____

Изготовитель _____ Год изготовления _____

Порядковый номер по системе нумерации изготовителя _____

Наименование и номер блока _____

Условия поверки:

- температура окружающей среды _____ К (°С);

- атмосферное давление _____ кПа;

- относительная влажность воздуха _____ %;

- напряжение питания _____ В.

Т а б л и ц а Б.1 — Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

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

Т а б л и ц а Б.2 — Определение предела детектирования

| Детектор | Среднее значение выходного сигнала | Значение предела детектирования | |
|----------|------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | | по ТУ | действительное |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Т а б л и ц а Б.3 — 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 | \bar{t} | \bar{h} | \bar{S} | σ_t | σ_h | σ_S |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

Т а б л и ц а Б.4 — Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы (для МСД за 8 ч)

| Детектор | Значение выходного сигнала | | | Среднее арифметическое значение выходного сигнала | | | Значение по ТУ | | | Действительное значение | | |
|----------|----------------------------|----------|----------|---|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|
| | t_{ii} | h_{ii} | S_{ii} | \bar{t}_t | \bar{h}_t | \bar{S}_t | $\delta_{t,t}$ | $\delta_{t,h}$ | $\delta_{t,S}$ | $\delta_{t,t}$ | $\delta_{t,h}$ | $\delta_{t,S}$ |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |

Т а б л и ц а Б.5 — Определение показателя точности результатов измерений

| Показатель точности | Результат контрольной процедуры | Норматив контроля по НД на методику измерений |
|---------------------|---------------------------------|---|
| | | |
| | | |
| | | |

Особые отметки (контрольные образцы, режимы, колонки и др.) _____

Приложение (хроматограммы, полученные при поверке) _____

Заключение по результатам поверки _____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности) № _____ от _____ 20 ____ г.

Поверку проводил _____
подпись

_____ инициалы, фамилия

« _____ » _____ 20 ____ г.

Библиография

- | | |
|--|---|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 43—2001 | Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений» |
| [2] Рекомендации по метрологии МИ 1317—2004 | Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров |
| [3] ПОТ Р М-016—2001 РД 153-34.0-03.150-00 | Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок (ред. от 18.02.2003 г.) (утверждены Постановлением Минтруда РФ от 05.01.2001 г. № 3, Приказом Минэнерго РФ от 27.12.2000 г. № 163) |
| [4] Рекомендации по метрологии МИ 2531—99 | Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации |
| [5] Правила по метрологии ПР 50.2.006—94 | Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерений |

УДК 543.54+53.089.6:006.354

ОКС 17.020
17.180.30

T88.5

Ключевые слова: хроматографы, методика поверки, дрейф нулевого сигнала, флуктуационный шум, детектор
