ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ХРОМАТОГРАФЫ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

ГОСТ 8.485–83

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

РАЗРАБОТАН Государственным комитетом СССР по стандартам

ИСПОЛНИТЕЛИ

В. Г. Цейтлин (руководитель темы); **Ю. Н. Павлов; Ш. Р. Фаткудинова; С. В. Теребилова**

ВНЕСЕН Государственным комитетом СССР по стандартам

Член Госстандарта **Л. К. Исаев**

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 марта 1983 г. № 1315

УДК 543.544.089.6:006.354 Группа Т88.6

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Государственная система обеспечения единства измерений

ХРОМАТОГРАФЫ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ

Методы и средства поверки

State system for ensuring the uniformity of measurements. Analitical gas laboratory chromatographs. Methods and means of verification

ОКСТУ 0008

ГОСТ 8.485—83

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 марта 1983 г. № 1315 срок введения установлен

с 01.07.84

Настоящий стандарт распространяется на аналитические газовые лабораторные хроматографы (далее — хроматографы) по ГОСТ 24313—80 и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Пояснения терминов, используемых в настоящем стандарте, приведены в справочном приложении 3.

1. ОПЕРАЦИИ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

1.2. При проведении поверки должны быть применены следующие средства поверки:

секундомер класса 1 по ГОСТ 5072—79;

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

источник малых токов типа ИТ-12: погрешность $\pm(0{,}015+0{,}1\frac{I_k}{I_x})$ %, где I_k — верхний предел измерений по шкале; I_x — значение измеряемого тока;

цифровой вольтметр типа Ц 1513: погрешность $\pm(0{,}5\pm0{,}1\ U_k/U_x)$ %, где U_k — верхний предел измерений по шкале, U_x — значение измеряемого напряжения;

потенциометр типа ПП-63 класса 0,05 по ГОСТ 9245—79;

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1983

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

1) Для хроматографов, подвергаемых периодическим испытаниям.

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

3) При наличии нормативно-технической документации на методику выполнения измерений хроматографом.

потенциометр типа КСП4 класса 0,5, диапазон измерений — 0,1÷0,9 мВ;

металлическая линейка класса 1 по ГОСТ 427—75;

лупа типа ЛИ-3—10Х по ГОСТ 8309—75;

микрошприц типа «Газохром-101», объемы доз $0,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ см^3, погрешность дозирования 2%;

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

линдан (99%);

метафос (98%);

гексан (99%).

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

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

1.3. При проведении поверки применяют следующие вспомогательные средства поверки:

бюретка типа 1—2—100—0,2 по ГОСТ 20292—74;

термометр типа ТЛ4 № 2 по ГОСТ 215—73;
психрометр типа ПБ-1БМ по ГОСТ 6353—52;
газохроматографическая колонка по ГОСТ 16285—80;
газообразный гелий (99—99,5%);
азот особой чистоты по ГОСТ 9293—74;
технический азот по ГОСТ 9293—74;
технический водород марки А по ГОСТ 3022—80;
технический воздух по ГОСТ 17433—80 или ГОСТ 11882—73;
активная окись алюминия А-1 по ГОСТ 8136—76;
хроматон N=AW или N=AW DMCS, фракция 0,25—0,3 мм;
жидкая фаза SE=30.

2. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

2.1. При проведении поверки должны быть соблюдены нормальные условия по ГОСТ 24313—80.

2.2. Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

приготовление контрольных смесей;

подготовка колонок;

проверка герметичности газовых линий хроматографа.

Подготовительные работы следует выполнять в соответствии с указаниями, изложенными в нормативно-технической документации на хроматограф конкретного типа (НТД).

2.3. Требования безопасности — по ГОСТ 24313—80.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;

четкость маркировки;

исправность механизмов и крепежных деталей.

3.2. Опробование

3.2.1. Опробование осуществляют в соответствии с требованиями НТД. Хроматограф включают, и после выхода на режим определяют дрейф нулевого сигнала, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала и значение амплитуды выходного сигнала при заданной концентрации типового вещества.

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

Устанавливают минимальное значение коэффициента деления выходного сигнала или максимальную чувствительность интегратора и скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

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

3.2.4. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с.

3.2.5. Для определения амплитуды выходного сигнала на вход хроматографа 5 раз подают смесь в соответствии с обязательным приложением 1, измеряют 5 реализаций выходного сигнала с помощью линейки и лупы или интегратора и определяют среднее арифметическое значение $\bar{h}$.

3.2.6. Значение амплитуды выходного сигнала определяют по формуле

$$A = \frac{M}{M_{ш}} \cdot \bar{h}, \qquad (1)$$

где M — коэффициент деления, установленный при определении амплитуды выходного сигнала;

$M_{ш}$ — коэффициент деления, при котором нормируют уровень флуктуационных шумов.

Значение амплитуды выходного сигнала A должно быть не менее минимально допускаемого значения амплитуды выходного сигнала $A_д$, которое определяют по ГОСТ 24313—80.

3.3. Определение метрологических характеристик

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

Значения коэффициентов деления выходного сигнала устанавливают такими, при которых значения высоты хроматографических пиков, соответствующих контрольному компоненту, превышают 40% шкалы потенциометра типа КСП4 или типа ЛКС.

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

На вход хроматографа 10 раз подают смесь в соответствии с обязательным приложением 1 и вычисляют 10 значений выходного сигнала:

$t_1, t_2, \ldots, t_{10}$ — значения времени удерживания контрольного компонента, вычисленные от момента ввода смеси до момента выхода вершины пика компонента, с;

$h_1, h_2, \ldots, h_{10}$ — значения высоты пиков контрольного компонента, мм;

$S_1, S_2, \ldots, S_{10}$ — значения площади пиков (мм/с) контрольного компонента, определенные умножением высоты пика (мм)

на ширину пика на половине его высоты (с) или с помощью интегратора (усл. ед.).

Допускается исключать анормальные результаты наблюдений по ГОСТ 11.002—73. Уровень значимости принимают равным 0,05.

Определяют средние арифметические значения выходных сигналов $\bar{t}$, $\bar{h}$, $\bar{S}$ и ширины пика $\bar{\mu}$ на половине его высоты по формулам:

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} h_i; \quad (2)$$

$$\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} t_i; \quad (3)$$

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} S_i; \quad (4)$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \mu_i, \quad (5)$$

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

Определяют значения относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов по формулам:

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}; \quad (6)$$

$$\sigma_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}; \quad (7)$$

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

Полученные значения σ_t, σ_μ, σ_S не должны превышать указанных в НТД.

3.3.2. *Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа*

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

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

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

$$\delta_t = \frac{\bar{x}_t - \bar{x}}{\bar{x}} 100, \qquad (9)$$

где $\bar{x}$ — средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала.

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

Примечание. Необходимость непрерывной работы устанавливают органы метрологической службы, осуществляющие поверку хроматографа. При соответствующем обосновании допускается уменьшать время непрерывной работы.

3.3.3. *Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала*

Ко входу усилителя или устройства переключения коэффициентов деления выходного сигнала вместо детектора подключают источник тока типа ИТ-12 или напряжения типа ИРН-64. К выходу усилителя или устройства переключения коэффициентов деления сигнала подключают измерительный прибор типа КСП4 или типа ПП-63. Устанавливают минимальный коэффициент деления сигнала M_1.

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

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

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

Относительную погрешность коэффициента деления в процентах вычисляют по формулам:

при подаче напряжения

$$\Delta M_i = \left(\frac{L_1 M_1 U_i}{L_i M_i U_1} - 1\right) 100 \qquad (10)$$

при подаче тока

$$\Delta M_i = \left(\frac{L_1 M_1 I_i}{L_i M_i I_1} - 1\right) 100. \qquad (11)$$

Полученное значение ΔM_i не должно превышать указанное в НТД.

3.3.4. *Определение стабильности градуировочной характеристики*

На вход хроматографа 10 раз подают градуировочную смесь, указанную в НТД на методику выполнения измерений, с концентрацией C анализируемого компонента, соответствующей начальному значению диапазона измерений, и вычисляют значения выходного сигнала x_i. Значения концентрации компонентов в градуировочной смеси должны соответствовать значениям, указанным в НТД на методику выполнения измерений. Погрешность измерений концентрации в смеси должна также соответствовать требованиям НТД.

Вычисляют среднее арифметическое значение $\bar{x}$ и значение относительного изменения выходного сигнала A по формуле

$$A = \left[\frac{\bar{x} - x_{гр}}{x_{гр}}\right], \qquad (12)$$

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 НТД. Если значение A превышает указанное, то проводят поверку хроматографа по пп. 3.3.1—3.3.3.

Примечание. Если в НТД на методику выполнения измерений не нормирована номинальная статическая характеристика преобразования, то определяют относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала, подавая на вход хроматографа аттестованную смесь. Концентрация компонентов в смеси должна соответствовать указанной в НТД.

4. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

4.1. Результаты поверки хроматографа заносят в протокол по форме обязательного приложения 2.

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

4.3. Положительные результаты государственной первичной поверки оформляют записью в паспорте, удостоверенной подписью поверителя, и опломбируют крепежные винты на корпусах блоков прибора.

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

4.5. Положительные результаты государственной периодической поверки оформляют выдачей свидетельства установленной формы и вновь опломбируют крепежные винты на корпусах блоков хроматографа.

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Обязательное

Условия поверки	Норма для детекторов							
	по теплопроводности	пламенно-ионизационного	электронозахватного	постоянной скорости рекомбинации электронов	ионизационно-резонансного	пламенно фотометрического	термоионного	термоэмиссионного
Температура, °С, в термостатах: колонок	200±10							
детектора; испарителя	150±10	250±10						
Расход газа-носителя, см³/мин	30±10					60±10	30±10	
Газ-носитель	Гелий или азот	Азот						
Вид дозатора, объем дозы, см³	Газовый, 0,125	Микрошприц $1 \cdot 10^{-3}$						
Колонка, заполнение и обработка	Металлическая длиной 2 м, заполненная аломогелем $A=1$ (фракция 0,25—0,5 мм), обработанным 5%-ным раствором Na_2CO_3	Стеклянная длиной 1 м, заполненная хроматоном (фракция 0,125—0,16 мм), пропитанным 5%-ным раствором SE-30						
Контрольная смесь:	Пропан-гелий (азот)		Линдан-гексан			Метафос-гексан		
массовая концентрация контрольного компонента, мг/см³	$(3,5—6,0) \cdot 10^{-2}$	$(3,5—6,0) \cdot 10^{-3}$	$(4,0—5,0) \cdot 10^{-5}$			$(1,5—2,0) \cdot 10^{-2}$	$(1,5—2,0) \cdot 10^{-4}$	

Продолжение

Условия поверки	Норма для детекторов							
	по теплопроводности	пламенно-ионизационного	электронозахватного	постоянной скорости рекомбинации электронов	ионизационно-резонансного	пламенно фотометрического	термионного	термоаэрозольного
объемная доля контрольного компонента, %	1,9—3,3	$(1,9—3,3) \cdot 10^{-1}$	—					

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Обязательное

ПРОТОКОЛ № _____

поверки хроматографа, принадлежащего

_____
наименование организации

Тип хроматографа _____ Детектор _____

Изготовитель _____ Год изготовления _____

Порядковый номер по системе нумерации предприятия-изготовителя _____

Наименование и номера блоков _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ К (°С)

атмосферное давление _____ кПа

относительная влажность _____ %

напряжение питания _____ В

1. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Наименование параметра	Значение параметра	
	по паспорту	действительное

2. Определение амплитуды выходного сигнала

Значение выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Значение амплитуды выходного сигнала, полученное при измерении	Минимально допускаемое 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_i	h_i	S_i	$\overline{t}$	$\overline{h}$	$\overline{S}$	σ_t	σ_h	σ_s

4. Определение изменения выходных сигналов за 48 ч непрерывной работы

Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Значение по паспорту			Действительное значение		
t_{ii}	h_{ii}	S_{ii}	$\overline{t}_i$	$\overline{h}_i$	$\overline{S}_i$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,s}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,h}$	$\delta_{t,s}$

5. Определение погрешности коэффициента деления выходного сигнала

Номинальное значение коэффициента деления	Значение напряжения U_i, мВ	Показание потенциометра КСП4, мм	Погрешность коэффициента деления ΔM_i, %

6. Определение стабильности градуировочной характеристики

Значение выходного сигнала X_i	Среднее значение выходного сигнала $\overline{X}$	Значение выходного сигнала по градуировочной характеристике $X_{гр}$	Относительное изменение выходного сигнала A

Заключение по результатам поверки _____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ _____ от «____» _____ 19___ г.

Поверку проводил _____
подпись

«____» _____ 19____ г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

ПОЯСНЕНИЯ ТЕРМИНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ

Типовое вещество — вещество, установленное в технической документации на хроматограф для каждой системы детектирования, по которому нормируют и определяют метрологические характеристики хроматографов и амплитуду выходного сигнала.

Контрольная смесь — смесь, приготовленная по аттестованной органами государственной метрологической службы методике (в том числе поверочная смесь, стандартный образец), содержащая типовое вещество, предназначенная для контроля метрологических характеристик.

Контрольный компонент — типовое вещество в контрольной смеси.

Градуировочная смесь — мера состава, применяемая для градуировки: стандартный образец состава; поверочная смесь; смесь, приготовленная по аттестованной методике.

Редактор *Л. А. Бурмистрова*
Технический редактор *В. Н. Малькова*
Корректор *И. Л. Асауленко*

Сдано в наб. 14.04.83 Подп. к печ. 07.06.83 1,0 п. л. 0,69 уч.-изд. л. Тир. 18 000 Цена 5 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, Новопресненский пер., Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1215