

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»**

**Уральский научно-исследовательский институт метрологии –
филиал Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)**

СОГЛАСОВАНО
Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

Е.П. Собина

« 31 » 04 2025 г.



ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Хроматографы газовые ССГ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 46-223-2024

**Екатеринбург
2025**

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. **РАЗРАБОТАНА** Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»).

2. **ИСПОЛНИТЕЛИ:** заведующий лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» Собина А.В., ведущий инженер лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» Ким Н.А.

3 СОГЛАСОВАНА

Директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» 31.07.2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Общие положения.....	4
2 Нормативные ссылки.....	6
3 Перечень операций поверки средства измерений.....	6
4 Требования к условиям проведения поверки.....	7
5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку.....	7
6 Метрологические и технические требования к средствам поверки.....	7
7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	10
8 Внешний осмотр средства измерений.....	10
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений.....	10
10 Проверка программного обеспечения средства измерений.....	11
11 Определение метрологических характеристик средства измерений.....	11
12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям.....	14
13 Оформление результатов поверки.....	17
Приложение А (обязательное). Коэффициенты сжимаемости и молярные массы газов.....	18

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые ССГ (далее – хроматографы), изготовленные AC Analytical Controls BV (PAC L.P.), Королевство Нидерландов, с серийными номерами, указанными в таблице 1, и предназначенные для измерений содержания (массовой, молярной, объемной доли) компонентов в газовых и жидких средах природного и промышленного происхождения.

Таблица 1 – Обозначения модификации и серийные номера хроматографов

Обозначение модификации хроматографа	Тип детектора/детекторов	Серийный номер хроматографа	Способ ввода пробы
ССГ76724	ПФД	CN20293033	газ
ССГ6102С	ХДС	CN20293026	газ
		CN20293003	газ/жидкость
ССГ76731	ПФД	CN20293028	газ/жидкость
ССГ76732	ПФД	CN20293029	газ/жидкость
ССГ76734	ПФД	CN20293030	газ/жидкость
ССГ76740	ГИПРД	CN20293034	газ
ССГ76727	ГИПРД, ПЭД	CN20293019	газ
ССГ76736	ГИПРД, ПЭД, ДТП	CN20303002	газ

1.2 Хроматографы подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию) и периодической (в процессе эксплуатации, в том числе после ремонта) поверке. Поверка хроматографов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.3 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость хроматографа к:

- Государственному первичному эталону единицы молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах (ГЭТ 154-2019) посредством стандартных образцов утвержденных типов согласно государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31 декабря 2020 г.;

- Государственному первичному эталону единиц массы - килограмму ГЭТ 3-2020 посредством стандартных образцов утвержденных типов, аттестованные значения которых установлены с использованием аттестованной методики измерений, предусматривающей применение поверенных весов, прослеживаемых к ГЭТ 3-2020 в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1622 от 04.07.2022 г. «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы».

1.4 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.5 Настоящая методика поверки применяется для поверки хроматографов, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 2 в зависимости от типа детектора/детекторов, входящего/входящих в состав поверяемого хроматографа.

Таблица 2 – Метрологические характеристики хроматографов

Наименование характеристики	Значение
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более: ПЭД, А ПФД, А ХДС, В ¹⁾ ХДС, А ²⁾ ГИПРД, А ДТП, В	$1 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-12}$ $2 \cdot 10^{-12}$ $0,1 \cdot 10^{-6}$
Предел детектирования (контрольное вещество), не более: ПЭД, г/с (неон) ПФД, г/с (сероводород) ПФД, г/с по сере (дифенилдисульфид в изооктане) ³⁾ ХДС, г/с (сероводород) ХДС, г/с по сере (дифенилдисульфид в изооктане) ⁴⁾ ГИПРД, млрд ⁻¹ (водород) ДТП, г/см ³ (водород) ДТП, г/см ³ (кислород)	$1,5 \cdot 10^{-10}$ $2,5 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-13}$ $1,5 \cdot 10^{-11}$ $1 \cdot 10^{-12}$ 100 $4 \cdot 10^{-10}$ $6 \cdot 10^{-9}$
Предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала при ручном дозировании пробы, % - по площади пиков ПЭД ПФД ХДС ГИПРД ДТП - по высоте пиков ПЭД ПФД ХДС ГИПРД ДТП - по времени удерживания ПЭД ПФД ХДС ГИПРД ДТП	5,0 8,0 8,0 6,0 4,0 5,0 6,0 6,0 5,0 4,0 0,5 0,5 0,5 0,5 0,7
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 4 ч непрерывной работы при ручном дозировании пробы, % - по площади пика ПЭД ПФД ХДС ГИПРД ДТП	± 10 ± 12 ± 12 ± 10 $\pm 5,0$

¹⁾ Для хроматографа с ХДС с серийным номером CN20293026.

²⁾ Для хроматографа с ХДС с серийным номером CN20293003.

³⁾ Для хроматографов с ПФД с жидким вводом пробы с серийными номерами: CN20293028, CN20293029, CN20293030.

⁴⁾ Для хроматографа с ХДС с жидким вводом пробы с серийным номером CN20293003.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы и нормативные правовые акты:

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31 декабря 2020 г. «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах»

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1622 от 04.07.2022 г. «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»

Приказ Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

Приказ Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений»

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Перечень операций поверки средства измерений

3.1 При проведении поверки хроматографа выполняют операции, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр средства измерений	Да	Да	8
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Да	Да	9
Проверка программного обеспечения (ПО) средства измерений	Да	Да	10

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Определение метрологических характеристик средства измерений:	Да	Да	11
- определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	Да	Да	11.1
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	Да	Да	11.2
- определение предела детектирования	Да	Да	11.3
- определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (по площади пика)	Да	Да	11.4
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Да	Да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, указанных в таблице 3, поверка прекращается, поверяемый хроматограф бракуется, и выполняются операции по п. 13 настоящей методики поверки.

3.3 Допускается проводить поверку (первичную или периодическую) отдельных измерительных каналов (детекторов) хроматографа на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, предоставившего его на поверку.

3.4 Допускается проведение периодической поверки с использованием одного контрольного вещества и/или способа ввода пробы, определяемых типом измерительного канала (детектора) конкретного хроматографа, на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, предоставившего его на поверку. Сведения о применяемых при поверке контрольном веществе и/или способе ввода пробы должны быть включены в сведения о результатах поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки хроматографов соблюдаются следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °Сот +20 до +27;
- относительная влажность воздуха, %, не более 70;
- атмосферное давление, кПа..... от 84 до 106.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке хроматографов допускаются специалисты, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и руководством по эксплуатации (далее - РЭ) хроматографа.

5.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих хроматограф (под контролем поверителя).

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические и технические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средство измерений температуры, относительной влажности окружающего воздуха и атмосферного давления с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности $\pm 3\%$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений атмосферного давления $\pm 0,25\text{ кПа}$ при $P=0,95$	Термогигрометр ИВА-6А-КП-Д, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 46434-11
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений, п. 11.1	Средство измерений времени с диапазоном измерений от 0 ч до 9 ч 59 мин 59,99 с, дискретность отсчета времени 0,01 с	Секундомер электронный «Интеграл С-01», регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 44154-20
		Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-2016, марка 6.0 с содержанием не менее 99,9999 %
		Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74, сорт 1 с содержанием не менее 99,999 %
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений, п.11.2, п.11.3, п.11.4	Рабочие эталоны 2-го разряда – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением 2-го разряда в соответствии с государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г.: - СО состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (неон в гелии), объемная доля компонента (неон) от 1 до 10 млн ⁻¹ (от 0,0001 % до 0,0010 %), ПГО $\pm 4\%$ ($P=0,95$); - СО состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (водород в гелии), объемная доля компонента (водород) от 4,5 до 15 млн ⁻¹ (от 0,00045 %, ПГО $\pm 4\%$, до 0,0015 %, ПГО $\pm 2,5\%$ ($P=0,95$)); - СО состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами (сероводород в азоте), объемная доля компонента (сероводород) от 1 до 10 млн ⁻¹ (от 0,0001 % до	ГСО 12330-2023 ГСО 12330-2023 ГСО 12336-2023

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	0,0010 %), ПГО ± 4 % ($P=0,95$) или от 10 до 100 млн ⁻¹ (от 0,0010 % до 0,01%), ПГО $\pm 2,5$ % ($P=0,95$); - СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -МГПЗ-1), содержащей кислород, объемная доля компонента (кислород) от 2,0 % до 10 %, ПГО $\pm 1,5$ % ($P=0,95$); - СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -МГПЗ-1), объемная доля компонента (водород) от 0,4 % до 0,6 %, ПГО $\pm 1,5$ % ($P=0,95$).	ГСО 11047-2018 ГСО 11047-2018
	СО состава для хроматографов, обеспечивающих ввод жидких проб: СО массовой доли серы в светлых нефтепродуктах (изооктане) (ССТН-0,02-НС), массовая доля серы 0,021 %, ПГО ± 10 % ($P=0,95$)	ГСО 9923-2011
	Весы лабораторные любого типа специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011, дискретность отсчета не более 0,1 мг	Весы электронные лабораторные неавтоматического действия Х, ХРЕ205/А, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 60903-15
	Шприцы для измерений объема жидких и газообразных проб: - диапазон объема дозирования от 20 до 100 мкл, ПГО ± 1 % ($P=0,95$); - диапазон объема дозирования от 100 до 500 мкл, ПГО ± 1 % ($P=0,95$).	Шприц Hamilton, 1710 N, шприц Hamilton, 1750 LTN, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 63779-16
	Микрошприц для газовой хроматографии, диапазон дозируемого объема от 1 до 10 мкл, цена деления 0,2 мкл, ПГО $\pm 5,0$ % ($P=0,95$)	Микрошприц для газовой хроматографии SGE-Chromates, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 39206-08
	Счетчик газа, минимальный расход газа 1 дм ³ /ч, максимальный расход газа 600 дм ³ /ч, ПГО $\pm 1,0$ % ($P=0,95$)	Счетчик газа барабанный с жидкостным затвором ВИКС, ВИКС-1, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 83900-21
	Средство измерений температуры, относительной влажности окружающего воздуха и атмосферного давления с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности ± 3 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,3$ °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений атмосферного давления $\pm 0,25$ кПа при $P=0,95$	Термогигрометр ИВА-6А-КП-Д, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 46434-11

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Средства измерений и оборудование для приготовления жидких проб: Пипетка с одной отметкой 1-2-1 по ГОСТ 29169-91. Вials для хроматографии вместимостью 2 мл.	
	Газы-носители с содержанием основного вещества не менее 99,999 %	Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты ТУ 0271-001-45905715-2016, марка 6.0 с содержанием не менее 99,9999 %
		Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74, сорт 1 с содержанием не менее 99,999 %

6.2 Средства измерений (СИ) должны быть исправны, иметь эксплуатационную документацию (ЭД). СИ, применяемые при поверке, на момент использования должны быть поверены. Стандартные образцы должны иметь паспорта с действующим сроком годности.

6.3 Допускается применение аналогичных приведенным в таблице 4 средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов с требуемой точностью.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования Приказа Минтруда РФ № 903н от 15.12.2020 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007, а также требования, предусмотренные эксплуатационной документацией на поверяемый хроматограф.

7.2 Лица, допущенные к работе, проходят проверку знаний техники безопасности в установленном порядке.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При проведении внешнего осмотра необходимо установить:

- соответствие внешнего вида хроматографа сведениям, приведенным в описании типа;
- соответствие комплектности хроматографа, указанной в РЭ и описании типа;
- наличие, четкость и правильность маркировки (серийный номер, обозначение модификации хроматографа, наименование предприятия-изготовителя, обозначение органов управления, соединителей и гнезд);
- отсутствие видимых механических повреждений хроматографа.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре хроматографа выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Поверяемый хроматограф готовят к работе в соответствии с указаниями РЭ. Проводят проверку герметичности газовых линий хроматографа, подготавливают к работе хроматографические колонки и детектор/детекторы хроматографа к измерениям.

Рекомендуемое время выхода детекторов, установленных в хроматографах, на рабочий режим измерений:

- ПЭД, ПФД, ДТП, ГИПРД – не менее 2 часов;
- ХДС – не менее 4 часов.

9.2 Непосредственно перед проверкой по 9.3 и определением метрологических характеристик согласно разделу 11 проводят контроль условий поверки в соответствии с разделом 4 с помощью термогигрометра, указанного в таблице 4.

9.3 Проводят опробование хроматографа. Опробование хроматографа происходит в автоматическом режиме самотестирования при включении хроматографа. При завершении самотестирования на дисплее должно отобразиться главное меню управления хроматографом.

9.4 Результаты опробования хроматографа считают положительными, если при завершении самотестирования на дисплее отобразится главное меню управления хроматографом и после выхода на рабочий режим и запуска пробной процедуры измерений не появляются информационные сообщения программного обеспечения, указывающие на возникновение ошибок.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Подтверждение соответствия программного обеспечения (ПО) проводится путём определения идентификационных данных (признаков) ПО, отображаемых на дисплее при включении хроматографа и обращении к соответствующей вкладке меню ПО хроматографа.

10.2 Идентификационные данные (признаки) ПО поверяемого хроматографа, отображаемые на дисплее, должны соответствовать данным, указанным в таблице 5.

Таблица 5 – Идентификационные данные (признаки) ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение					
Идентификационное наименование ПО	OpenLab CDS ChemStation Edition ¹⁾					LDChroma ²⁾
Идентификационные наименования установочных сервисов ПО	Agilent OpenLab Intelligent Reporting	Agilent OpenLAB CDS ChemStation 35900 A/D Driver	OpenLab CDS - Agilent GC Drivers	Agilent OpenLab CDS ChemStation LC and CE Drivers	OpenLab CDS - Agilent Micro GC Drivers	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО	5.0.0.352	2.3.54	3.3.65	3.2.23	2.1.3	3.3.66
Цифровой идентификатор ПО	-	-	-	-	-	-

¹⁾ Для всех экземпляров хроматографов

²⁾ Только для хроматографов с серийными номерами: CN20293019 и CN20303002

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

11.1.1 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на рабочий режим и принимают равным максимальной амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с. Для этого проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 мин, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают.

П р и м е ч а н и е – Допускается проводить расчет уровня флуктуационного шума нулевого сигнала при помощи программного обеспечения хроматографа.

11.2 Определение относительного СКО выходного сигнала

11.2.1 Определение относительного СКО выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим, используя поверочную газовую смесь и/или контрольную жидкую пробу (только для хроматографов с инжекторами, обеспечивающих ввод жидких проб), указанные в таблице 6.

Таблица 6 – Перечень СО, применяемых при поверке хроматографов

Серийный номер хроматографа	Тип детектора	Способ ввода пробы	Регистрационный номер СО в ФИФ ОЕИ	Контрольное вещество (содержание определяемого компонента)
CN20293034	ГИПРД	газ	ГСО 12330-2023	Водород в гелии (от 4,5 до 15 млн ⁻¹)
CN20293019	ГИПРД	газ	ГСО 12330-2023	Водород в гелии (от 4,5 до 15 млн ⁻¹)
	ПЭД	газ	ГСО 12330-2023	Неон в гелии (от 1 до 10 млн ⁻¹)
CN20303002	ГИПРД	газ	ГСО 12330-2023	Водород в гелии (от 4,5 до 15 млн ⁻¹)
	ПЭД	газ	ГСО 12330-2023	Неон в гелии (от 1 до 10 млн ⁻¹)
	ДТП	газ	ГСО 11047-2018	Водород в азоте (от 0,4 об.% до 0,6 об.%)
			ГСО 11047-2018	Кислород в азоте (от 2,0 об.% до 10 об.%)
CN20293033	ПФД	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 10 до 100 млн ⁻¹)
CN20293028	ПФД	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 10 до 100 млн ⁻¹)
		жидкость	ГСО 9923-2011	Дифенилдисульфид в изеооктане (массовая доля серы 0,021 %)
CN20293029	ПФД	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 10 до 100 млн ⁻¹)
		жидкость	ГСО 9923-2011	Дифенилдисульфид в изеооктане (массовая доля серы 0,021 %)
CN20293030	ПФД	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 10 до 100 млн ⁻¹)
		жидкость	ГСО 9923-2011	Дифенилдисульфид в изеооктане (массовая доля серы 0,021 %)
CN20293026	ХДС	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 1 до 21 млн ⁻¹)
CN20293003	ХДС	газ	ГСО 12336-2023	Сероводород в азоте (от 1 до 21 млн ⁻¹)
		жидкость	ГСО 9923-2011	Дифенилдисульфид в изеооктане (массовая доля серы 0,021 %)

11.2.2 Для определения относительного СКО выходного сигнала вводят в хроматограф от 0,1 до 1 см³ поверочной газовой смеси (ПГС) и/или от 1 до 10 мкл жидкой контрольной пробы, соответствующей типу детектора хроматографа и указанной в таблице 6. Пробу в хроматограф вводят не менее 6 раз. Рекомендуемые объем вводимой пробы и коэффициент деления потока для хроматографов с соответствующими детекторами указаны в таблице 7.

Таблица 7 – Рекомендуемые объем пробы и коэффициент деления потока для хроматографов

Серийный номер хроматографа	Тип детектора	Способ ввода пробы	Объем пробы	Коэффициент деления потока
CN20293034	ГИПРД	газ	0,25 см ³	1

Серийный номер хроматографа	Тип детектора	Способ ввода пробы	Объем пробы	Коэффициент деления потока
CN20293019	ГИПРД	газ	0,25 см ³	1
	ПЭД	газ	0,5 см ³	1
CN20303002	ГИПРД	газ	0,25 см ³	1
	ПЭД	газ	0,5 см ³	1
	ДТП	газ	0,5 см ³	1
CN20293033	ПФД	газ	1 см ³	45
CN20293028	ПФД	газ	0,1 см ³	50
		жидкость	1 мкл	50
CN20293029	ПФД	газ	1 см ³	50
		жидкость	1 мкл	50
CN20293030	ПФД	газ	1 см ³	50
		жидкость	1 мкл	50
CN20293026	ХДС	газ	1 см ³	10
CN20293003	ХДС	газ	1 см ³	10
		жидкость	1 мкл	10

Воспроизводят хроматограммы на дисплее управляющего компьютера. По полученным хроматограммам определяют значения выходного сигнала (при ручном дозировании пробы): площадь пика контрольного вещества, выраженную в мкВ·с или пА·с; высоту пика контрольного вещества, выраженную в мкВ или пА; время удерживания, выраженное в минутах. Для детектора ДТП измеряют расход газа-носителя суммарно на выходе из детектора, используя счетчик газа, указанный в таблице 4.

11.3 Определение предела детектирования

11.3.1 Для определения предела детектирования подключают к поверяемому хроматографу ПГС или подают жидкую пробу (только для хроматографов, обеспечивающих ввод жидких проб) в соответствии с таблицей 6.

Рекомендуемые объем вводимой пробы и коэффициент деления потока для хроматографов с соответствующими детекторами указаны в таблице 7.

11.3.2 Пробу вводят в хроматограф не менее 6 раз при соблюдении условий, указанных в таблице 7 для соответствующего детектора, воспроизводят хроматограммы на дисплее управляющего компьютера. По полученным хроматограммам определяют площадь пика контрольного вещества, выраженную в мкВ·с или пА·с.

П р и м е ч а н и е – Для определения предела детектирования допускается использовать хроматограммы, полученные для определения относительного СКО выходного сигнала согласно 11.2 для каждого детектора из состава хроматографа.

11.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (по площади пика)

11.4.1 Определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (по площади пика) проводят после выхода хроматографа на рабочий режим, используя ПГС и/или контрольную жидкую пробу (только для хроматографов с инжекторами, обеспечивающих ввод жидких проб), указанные в таблице 6, в зависимости от типа детектора хроматографа.

11.4.2 Проводят операции, описанные в 11.2.2, только пробу вводят в хроматограф не менее 3 раз. Воспроизводят хроматограммы на дисплее управляющего компьютера хроматографа.

11.4.3 Через 4 часа непрерывной работы поверяемого хроматографа повторяют операции по 11.2.2.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Проверка соответствия уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

12.1.1 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала поверяемого хроматографа не должен превышать значений, указанных в таблице 2 в зависимости от типа детектора/детекторов, входящего/входящих в состав хроматографа.

12.2 Проверка соответствия относительного СКО выходного сигнала

12.2.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала поверяемого хроматографа по формуле

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (1)$$

где X_i - результат i -го измерения выходного сигнала (площади пика контрольного вещества, мкВ·с или пА; высоты пика, мкВ или пА; времени удерживания, мин).

n - число измерений ($n \geq 6$).

12.2.2 Рассчитывают относительное СКО выходного сигнала по формуле

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

12.2.3 Полученные значения относительного СКО выходного сигнала (при ручном дозировании пробы) не должны превышать значений, указанных в таблице 2 в зависимости от типа детектора/детекторов, входящего/входящих в состав поверяемого хроматографа.

12.3 Проверка соответствия предела детектирования

Предел детектирования $C_{\min}$, г/с, для детекторов ПЭД, ПФД и ХДС рассчитывают по формуле (3), предел детектирования $C_{\min}$, млрд⁻¹ (ppb), для детектора ГИПРД рассчитывают по формуле (4), предел детектирования $C_{\min}$, г/см³, для детектора ДТП рассчитывают по формуле (5)

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot G}{\bar{S}} \cdot \frac{1}{K}, \quad (3)$$

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot C}{H} \cdot 1000 \cdot \frac{1}{K}, \quad (4)$$

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}} \cdot \frac{1}{K}, \quad (5)$$

где ΔX - значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала, определенное согласно 11.1, мкВ или пА;

G - масса контрольного вещества, г;

$\bar{S}$ - среднее арифметическое значение площади пика, рассчитанное по 6 хроматограммам для соответствующего детектора, мкВ·с или пА·с;

K - коэффициент деления потока;

C - содержание (объемная доля) контрольного вещества в газовой смеси для детектора ГИПРД согласно формуле (4), млн⁻¹ (ppm);

$\bar{H}$ - среднее арифметическое значение высоты пика, рассчитанное по 6 хроматограммам, полученным для соответствующего детектора, мкВ;

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

Если в качестве контрольного вещества используется газ, то массу контрольного компонента G для детекторов ПЭД, ПФД, ХДС и ДТП рассчитывают по формулам

- для объемной доли в %:

$$G = \frac{0,01 \cdot P \cdot V_z \cdot M_z \cdot C_z}{R \cdot (t + 273)} \cdot C_0, \quad (6)$$

- для объемной доли в млн⁻¹ (ppm):

$$G = \frac{P \cdot V_z \cdot M_z \cdot C_{млн}}{R \cdot (t + 273) \cdot 10^{-4}} \cdot C_0, \quad (7)$$

где P - барометрическое давление, Па;

V_z - объем газовой пробы, см³;

M_z - молярная масса газа, г/моль;

C_z - объемная доля определяемого компонента в газовой пробе, %;

$C_{млн}$ - объемная доля определяемого компонента в газовой смеси в миллионных долях (ppm);

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

t - температура окружающей среды, °С;

C_0 - коэффициент, учитывающий содержание серы в контрольном веществе:

$C_0 = 0,941$ сера в сероводороде (учитывается только для детекторов ПФД и ХДС);

$C_0 = 1$ (для всех остальных детекторов: ГИПРД, ПЭД, ДТП).

Если в паспорте СО указано аттестованное значение молярной доли газа в % или млн⁻¹ (ppm), значение C_z в % для детекторов ПЭД, ПФД, ХДС, ДТП рассчитывают по формуле

$$C_z = \frac{X_z \cdot Z_z}{X_z \cdot Z_z + (100 - X_z) \cdot Z_{матр}} \cdot 100, \quad (8)$$

где X_z - аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в газовой пробе, указанное в паспорте СО, % или млн⁻¹ (ppm);

Z_z - коэффициент сжимаемости определяемого компонента в газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А);

$Z_{матр}$ - коэффициент сжимаемости матрицы газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А).

Если в паспорте СО указано аттестованное значение массовой доли газа в % или млн⁻¹ (ppm), значение C_z в % для детекторов ПЭД, ПФД, ХДС, ДТП рассчитывают по формуле

$$C_z = \frac{W_z \cdot Z_z}{M_z \cdot \left(\frac{W_z \cdot Z_z}{M_z} + \frac{(100 - W_z) \cdot Z_{матр}}{M_{матр}} \right)} \cdot 100, \quad (9)$$

где W_z - аттестованное значение массовой доли определяемого компонента в газовой пробе, указанное в паспорте СО, % или млн⁻¹ (ppm);

M_z - молярная масса определяемого компонента, г/моль (указана в таблице А.1 приложения А);

$Z_{матр}$ - коэффициент сжимаемости матрицы газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А);

$M_{матр}$ - молярная масса матрицы, г/моль (указана в таблице А.1 приложения А).

Если в паспорте СО указано аттестованное значение молярной доли газа в % или млн⁻¹ (ppm), значение C в млн⁻¹ (ppm) для детектора ГИПРД рассчитывают по формуле

$$C = \frac{X_z \cdot Z_z}{X_z \cdot Z_z + (100 - X_z) \cdot Z_{матр}} \cdot 10^6, \quad (10)$$

где X_z - аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в газовой пробе, указанное в паспорте СО, % или млн⁻¹ (ppm);

Z_z - коэффициент сжимаемости определяемого компонента в газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А);

$Z_{матр}$ - коэффициент сжимаемости матрицы газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А).

Если в паспорте СО указано аттестованное значение массовой доли газа в % или млн⁻¹ (ppm), значение C в млн⁻¹ (ppm) для детектора ГИПРД рассчитывают по формуле

$$C = \frac{W_z \cdot Z_z}{M_z \cdot \left(\frac{W_z \cdot Z_z}{M_z} + \frac{(100 - W_z) \cdot Z_{матр}}{M_{матр}} \right)} \cdot 10^6, \quad (11)$$

где W_z - аттестованное значение массовой доли определяемого компонента в газовой пробе, указанное в паспорте СО, % или млн⁻¹ (ppm);

M_z - молярная масса определяемого компонента, г/моль (указана в таблице А.1 приложения А);

$Z_{матр}$ - коэффициент сжимаемости матрицы газовой смеси (указан в таблице А.1 приложения А);

$M_{матр}$ - молярная масса матрицы, г/моль (указана в таблице А.1 приложения А).

Если в качестве контрольного вещества используется жидкость, аликвоту ГСО 9923-2011 объемом 1 см³ переносят в предварительно взвешенную виалу для хроматографии вместимостью 2 мл. Измеряют массу ГСО 9923-2011 в виале с помощью весов.

Массу контрольного компонента в жидкой пробе рассчитывают по формуле

$$G = V_{ж} \cdot C_{ж} = V_{ж} \cdot \frac{A_{ГСО} \cdot m_{ГСО}}{100 \cdot V_{ГСО}}, \quad (12)$$

где $V_{ж}$ - объем контрольной смеси (ГСО 9923-2011), введенной в хроматограф (таблица 7), см³;

$C_{ж}$ - массовая концентрация контрольного компонента, г/см³;

$A_{ГСО}$ - аттестованное значение массовой доли серы в контрольном веществе (ГСО 9923-2011), %;

$m_{ГСО}$ - масса отобранной контрольной смеси (ГСО 9923-2011) в виале, г;

$V_{ГСО}$ - объем аликвоты контрольной смеси (ГСО 9923-2011), см³.

Полученные значения предела детектирования не должны превышать значений, указанных в таблице 2 в зависимости от типа детектора/детекторов, входящего/входящих в состав конкретного хроматографа.

12.4 Проверка соответствия относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (по площади пика)

12.4.1 По полученным в соответствии с 11.4 хроматограммам определяют значение площади пика и вычисляют среднее арифметическое значение результатов измерений площади пика по формуле (1).

12.4.2 Рассчитывают относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы для каждого детектора, входящего в состав хроматографа, по формуле

$$\delta_i = \frac{\overline{X}_i - \overline{X}}{\overline{X}} \cdot 100, \quad (13)$$

где $\overline{X}_i$ - среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала (площади пика) через 4 часа непрерывной работы, мкВ·с или пА·с.

$\overline{X}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений выходного сигнала (площади пика) в начальный момент времени, мкВ·с или пА·с.

12.4.3 Полученные значения относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы (по площади пика) при ручном дозировании пробы не должны превышать значений, указанных в таблице 2 в зависимости от типа детектора/детекторов, входящего/входящих в состав поверяемого хроматографа.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляют протоколом произвольной формы.

13.2 При положительных результатах поверки средство измерений признают пригодным к применению и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

13.3 Нанесение знака поверки на поверяемое средство измерений не предусмотрено. Пломбирование поверяемого средства измерений не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки средство измерений признают непригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

13.5 При необходимости по заявке владельца средства измерений или лица, предоставившего средство измерений на поверку, при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных результатах – извещение о непригодности.

13.6 Сведения о результатах поверки (с учетом объема проведенной поверки) передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений» или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

Зав. лабораторией 223 УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Ведущий инженер лаборатории 223 УНИИМ - филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.В. Соби́на



Н.А. Ки́м

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Коэффициенты сжимаемости и молярные массы газов

Значения коэффициентов сжимаемости в соответствии с ГОСТ Р 8.974-2019 «Государственная система обеспечения единства измерений. Газовый анализ. Пересчет данных состава газовых смесей» приведены в таблице А.1.

Значения молярных масс приведены в таблице А.1 в соответствии с «ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS 2023 (IUPAC Technical Report) 2023, IUPAC», <https://iupac.qmul.ac.uk/AtWt/>, «UNITS FOR USE IN ATMOSPHERIC CHEMISTRY» (IUPAC Recommendations 1995), article in Pure and Applied Chemistry, January 1995 DOI: 10.1351/pac199567081377.

Таблица А.1

Газ	Коэффициент сжимаемости, Z	Молярная масса, г/моль
Неон	1,0005	20,1798
Кислород	0,9993	31,9977
Сероводород	0,9912	34,0835
Водород	1,0007	2,01568
Азот	0,9997	28,01286
Гелий	1,0005	4,002602