



СОГЛАСОВАНО
Главный метролог
ФБУ «Нижегородский ЦСМ»
Т. Б. Змачинская
26 марта 2024 г.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**

Комплексы хроматографические газовые «Хромос ГХ-1000»

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 1600-0706-2024**

2024г.

1 Общие положения

Настоящая методика распространяется на комплексы хроматографические газовые «Хромос ГХ-1000» (далее – комплексы), выпускаемые ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Нижегородская обл., г. Дзержинск, и устанавливает методы первичной поверки до ввода в эксплуатацию, а также после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемых комплексов к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа и средств измерений, применяемых в качестве эталона, прослеживаемых к государственным первичным эталонам ГЭТ 3-2020 «ГПЭ единицы массы – килограмма» в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04.07.2022 г. № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»; ГЭТ154-2019 «ГПЭ единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах» в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 декабря 2020 г. № 2315 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах».

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – косвенное измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

2 Перечень операций поверки средства измерений

2.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

2.2 На основании письменного заявления владельца средств измерений или лица, предоставившего их на поверку, оформленного в произвольной форме, для комплекса, имеющего несколько детекторов допускается проведение периодической поверки с отдельными детекторами из состава средств измерений.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операции при:	
		Первичной поверке	Периодической поверке
1 Внешний осмотр	7	Да	Да
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8	Да	Да
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	9	Да	Да
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10	Да	Да ¹⁾
4.1 Измерение дрейфа нулевого сигнала детекторов и уровня флуктуационных шумов	10.1	Да	Да ¹⁾
4.2 Определение предела детектирования	10.2	Да	Да ¹⁾
4.3 Определение соотношения сигнал/шум для МСД (при наличии МСД в составе комплекса)	10.3	Да	Да ¹⁾

Продолжение таблицы 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операции при	
		Первичной поверке	Периодической поверке
4.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения) выходного сигнала (времени выхода и площади пика)	10.4	Да	Да ¹⁾
4.5 Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	10.5	Нет	Да ²⁾
4.6 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10.6	Да	Да ¹⁾
5 Оформление результатов поверки	11	Да	Да

Примечания:
 В случае использования комплекса для специальных анализов, перечень которых приведен в Приложении А поверка (первичная, периодическая и при выпуске из ремонта) проводится в соответствии с приложениями Б и В.
¹⁾ при отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений.
²⁾ при наличии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений.

3 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды (20 ± 5) °С;
 - относительная влажность от 30 % до 80 %;
 - атмосферное давление от 84 до 106 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.),
- изменяющееся в процессе поверки не более чем на ±5 кПа (±3,75 мм рт.ст.).

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению поверки допускаются поверители из числа сотрудников юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, аккредитованных на проведение поверки в соответствии с законодательством РФ об аккредитации в национальной системе аккредитации, изучивших настоящую методику поверки и руководство по эксплуатации.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

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

Таблица 2 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Контроль условий проведения поверки (п. 3)	Средства измерений температуры окружающего воздуха в диапазоне измерений от 15 °С до 30 °С с абсолютной погрешностью не более 1 °С	Измерители влажности и температуры ИВТМ-7, модификации ИВТМ-7 5Д (рег.№71394-18)
	Средства измерений относительной влажности окружающего воздуха в диапазоне измерения относительной влажности воздуха от 30 % до 80 % с абсолютной погрешностью не более 3 %	
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне измерений от 84 до 106 кПа с абсолютной погрешностью не более 0,5 кПа	
Подготовка поверки и опробование (п. 8)	Диапазон измерений массы от 0 до 230 г; погрешность ± (0,00002–0,00024) г	Весы лабораторные электронные МЕ 235 S, рег. № в ФИФ 21464-07
	Азот газообразный особой чистоты сорт первый, ГОСТ 9293-74, объемная доля основного вещества 99,999%	
	Аргон газообразный высшего сорта, ГОСТ 10157-2016, объемная доля основного вещества 99,993%	
	Аргон газообразный высокой чистоты 5.5, ТУ 2114-006-45905715-2010, объемная доля основного вещества 99,9995 %	
	Аргон газообразный высокой чистоты 5,6, 5,8, 6,0, ТУ 2114-005-53373468-2006, объемная доля основного вещества от 99,9996 до 99,9999%	
	Гелий газообразный, марка А, ТУ0271-135-31323949-2005, объемная доля основного вещества 99,995%	
	Гелий высокой чистоты марка 5.5, ТУ 0271-001-45905715-02 с изм1, объемная доля основного вещества 99,9995%	
	Гелий высокой чистоты марка 6.0, ТУ 0271-001-45905715-02 с изм1, объемная доля основного вещества 99,9999%	
	Водород технический, марка А, ГОСТ 3022-80, объемная доля основного вещества не менее 99,99% (допускается использовать генератор водорода)	
	Колбы мерные, класс точности 2, вместимостью от 10 до 1000 см ³ , ГОСТ 1770-74	
	Пипетки, класс точности 2, вместимостью от 0,1 до 1 см ³ , ГОСТ 29227-91	
	Гексан х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,00 %, ТУ 6-09-4521-84	
	Октан х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,8 %, ТУ 6-09-661-76	
	Нонан ч., массовая доля основного вещества не менее 99,0%, ТУ 6-09-3731-74.	
	Ацетон х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,85% СТП ТУ СОМП 2-002-06	
	Изооктан, массовая доля основного вещества не менее 99,9%, ТУ 6-09-921-76	
	Воздух сжатый, по ГОСТ 17433-80 (допускается использовать компрессор воздуха безмаслянный)	
Колонки хроматографические: Колонки насадочные и микронасадочные металлические и стеклянные длиной от 1 до 6 м внутренним диаметром от 1 до 3 мм; Колонки капиллярные внутренним диаметром от 0,1 до 0,53 мм		

Продолжение таблицы 2

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
<p>Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям (п. 10)</p>	<p><i>Рабочие эталоны единиц содержания компонентов в газовых смесях 2-го разряда и выше по ГПС в соответствии с приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315.</i> Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm(2-5)$ % Объемная доля пропана от 0,1 % до 0,5 %</p>	<p>СО состава газовой смеси пропан в гелии, ГСО 10655-2015</p>
	<p>Объемная доля пропана от 0,1 % до 0,5 %</p>	<p>СО состава газовой смеси пропан в азоте, ГСО 10651-2015</p>
	<p>Молярная доля водорода от 0,6 % до 1,0 %</p>	<p>СО состава газовой смеси: водород в азоте, ГСО 10532-2014, ГСО 10651-2015</p>
	<p>Молярная доля азота от 0,3 % до 1,0 %</p>	<p>СО состава газовой смеси: азот в гелии, ГСО 10532-2014</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $5,9 \cdot 10^{-4}$ % до $3,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в азоте, ГСО 10537-2014, ГСО 10538-2014</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $2,6 \cdot 10^{-4}$ % до $3,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в азоте, ГСО 10537-2014, ГСО 10538-2014</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $6,5 \cdot 10^{-5}$ % до $1,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в азоте, ГСО 10537-2014, ГСО 10538-2014</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $2,6 \cdot 10^{-4}$ % до $3,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в метане, ГСО 10538-2014</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $5,9 \cdot 10^{-4}$ % до $3,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в гелии, ГСО 10605-2015</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $2,6 \cdot 10^{-4}$ % до $3,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в гелии, ГСО 10605-2015</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $6,5 \cdot 10^{-5}$ % до $1,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в гелии. ГСО 10605-2015</p>
	<p>Молярная доля сероводорода от $6,5 \cdot 10^{-5}$ % до $1,3 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава сероводород в метане, ГСО 10538-2014.</p>
	<p>Молярная доля карбонилсульфида от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава карбонилсульфид в азоте, ГСО 10506-2014</p>
	<p>Молярная доля карбонилсульфида от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-3}$ %</p>	<p>СО состава карбонилсульфид в гелии, ГСО 10607-2015</p>
	<p>Молярная доля кислорода от $1,0 \cdot 10^{-2}$ % до $3 \cdot 10^{-2}$ %, молярная доля водорода от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ %</p>	<p>СО состава кислород, водород в аргоне (азоте, гелии), ГСО 10531-2014, ГСО 10532-2014</p>
<p>Молярная доля кислорода от $1,0 \cdot 10^{-2}$ % до $3 \cdot 10^{-2}$ %, молярная доля водорода от $1,0 \cdot 10^{-2}$ % до $3 \cdot 10^{-2}$ %,</p>	<p>СО состава кислород, водород в аргоне, ГСО 10601-2015</p>	

Продолжение таблицы 2

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Молярная доля водорода от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля кислорода от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля азота от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля метана от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля монооксида углерода от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля неона от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля диоксида углерода от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $5 \cdot 10^{-3}$ %	СО состава газовой смеси водород, кислород, азот, метан, монооксид углерода, неон, диоксид углерода в гелии, ГСО 10532-2014
	Молярная доля метана от $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %	СО состава газовой смеси метан в гелии, ГСО 10532-2014
	Молярная доля азота от $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля водорода от $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля кислорода от $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля метана от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, молярная доля неона от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %	СО состава искусственной смеси неон, азот, водород, кислород, метан в аргоне, ГСО 10532-2014
	Молярная доля дихлорметана от $7,8 \cdot 10^{-6}$ % до $7,8 \cdot 10^{-4}$ %, молярная доля хлороформа от $5,6 \cdot 10^{-6}$ % до $5,6 \cdot 10^{-4}$ %, молярная доля дихлорэтана от $6,8 \cdot 10^{-6}$ % до $6,8 \cdot 10^{-4}$ %, молярная доля четыреххлористого углерода от $4,4 \cdot 10^{-6}$ % до $4,4 \cdot 10^{-4}$ %, молярная доля трихлорэтилена от $5,1 \cdot 10^{-6}$ % до $5,1 \cdot 10^{-1}$ %, молярная доля тетрахлорэтилена от $4,1 \cdot 10^{-6}$ % до $4,1 \cdot 10^{-4}$ %	СО состава искусственной газовой смеси дихлорметан, хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен в азоте, ГСО 10550-2014
	Микрошприцы типа МШ-10М, рег.№ в ФИФ 8235-11, вместимость $10 \cdot 10^{-3}$ см ³	
	Шприц Hamilton серия 1000, рег.№ 63779-16, относительная погрешность ± 1 %	
	Шприц Hamilton серия 7000, рег.№ 63779-16, относительная погрешность ± 8 %	
	Шприц Hamilton серия 700, рег.№ 63779-16, относительная погрешность ± 5 %	
	Гептан эталонный, массовая доля основного вещества не менее 99 %, ГОСТ 25828-83	
	Линдан, массовая доля основного вещества не менее 98%, ГСО 8890-2007	
	Метафос (паратрионметил) в гексане, массовая концентрация метафоса от 90 до 120 мг/дм ³ , ГСО 11056-2018	
	Метафос (паратрионметил) в изооктане, массовая концентрация метафоса от 90 до 120 мг/дм ³ , ГСО 11057-2018	
	Бензол х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99,3%, ГСО 7141-95	
	Гексахлорбензол, массовая доля основного вещества не менее 98%, ГСО 9106-2008	

Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены, стандартные образцы, материалы и реактивы должны иметь действующие паспорта.

Допускается использовать другие средства измерений, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в таблице 2.

При наличии нормативной документации на методику измерений по ГОСТ Р 8.563-2009

метрологические и технические характеристики средств поверки должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений методики измерений.

Допускается проводить поверку комплекса только по одному из контрольных веществ, заявленных для данного детектора.

Жидкие контрольные смеси для поверки изготавливают объемно-весовым методом на основе указанных стандартных образцов по прилагаемой инструкции (см. приложение Г настоящей МП).

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

Все работы, относящиеся к поверке комплекса, должны быть выполнены с соблюдением требований безопасности, приведенных в руководстве по его эксплуатации, а также в приказе № 903Н от 15.12.2020 г. «Об утверждении правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

При поверке должны быть соблюдены требования безопасности и санитарно-гигиенические требования по СанПиН 1.2.3685-21 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями №1, 2).

При эксплуатации комплекс должен быть заземлен.

При использовании водорода в качестве газа-носителя использование устройства контроля утечки водорода в термостате колонок **ОБЯЗАТЕЛЬНО!!!**

Поверитель должен пройти инструктаж по технике безопасности и противопожарной безопасности, в том числе на рабочем месте.

7 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают следующее:

- соответствие комплектности комплекса и номеров блоков данным эксплуатационной документации;
- соответствие заводского номера комплекса, однозначно идентифицирующего экземпляр СИ;
- соответствие маркировки требованиям эксплуатационной документации;
- отсутствие повреждений, препятствующих применению комплекса;
- соответствие внешнего вида комплекса описанию и изображению, приведенному в описании типа;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Подготовка к поверке

Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- проверены условия проведения поверки (см. п.3);
- приготовление контрольных растворов (инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в приложении Г);
- если комплекс поверяется в соответствии с НД на методику измерений, то подготовка комплекса осуществляется в соответствии с разделом НД по подготовке к выполнению измерений.

8.2 Опробование

При проведении опробования выполняется:

- проверка общего функционирования при включении комплекса;
- проверка герметичности газовых линий;
- установка и кондиционирование колонок.

Опробование осуществляют в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на комплекс.

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

Проверяют правильность идентификационных данных программного обеспечения и прохождения теста при включении прибора и подключении его к программному обеспечению.

9.1 Для проверки идентификационного наименования и номера версии программного обеспечения необходимо выполнить следующую последовательность операций:

– включить персональный компьютер и дать время для загрузки операционной системы;

– запустить ПО «Хромос»;

– после запуска ПО «Хромос» и отображения главного окна, нужно выбрать меню "Справка" – "О программе".

– в окне "О программе" отобразится требуемая информация.

Результаты проверки программного обеспечения считают положительными, если в программном обеспечении получены идентификационные данные, соответствующие представленным в таблице 3, а по окончании времени тестирования комплекса, отсутствует сообщение о неисправности.

Идентификационные данные программного обеспечения представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Наименование программного обеспечения	Хромос
Идентификационное наименование программного обеспечения	CalcModule.dll
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	1.2
Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого кода)	37c2b7ab
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора программного кода	CRC-32

9.2 Тестирование комплекса

Для тестирования комплекса необходимо выполнить следующую последовательность операций:

– после проверки программного обеспечения включить хроматограф;

– выполнить подключение хроматографа к программному обеспечению в соответствии с эксплуатационной документацией;

– дождаться загрузки всех параметров из прибора в программное обеспечение;

– убедиться в отсутствии сообщения об ошибках в программном обеспечении после загрузки всех параметров из прибора.

10 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

Для определения метрологических характеристик хроматограф включают, задают рабочий режим в соответствии с таблицей 4 и после выхода на рабочий режим определяют уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала, предел детектирования и ОСКО выходного сигнала.

Время выхода на рабочий режим для всех детекторов составляет не более 2 часов (для комплекса с МСД в соответствии с эксплуатационными документами на МСД).

Таблица 4 – Рабочий режим проведения поверки

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
ПИД, ПИД повышенной чувствительности	<p>Температура термостатов, °С:</p> <ul style="list-style-type: none"> – колонок 80 ± 20 – испарителя 180 ± 10 – крана-дозатора 80 ± 20 – детектора 180 ± 10 <p>Тип газа-носителя Гелий, азот, аргон, воздух²⁾</p> <p>Расходы, см³/мин:</p> <ul style="list-style-type: none"> – газ-носитель (насадочная колонка) 20 ± 10 – газ-носитель (капиллярная колонка) Оптимальный для применяемой колонки – водород 25 ± 5 – воздух 250 ± 50 – газ поддува 25 ± 5 		<p>Для насадочного испарителя – насадочная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ – силикон SE-30 (или аналогичная).</p> <p>Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).</p> <p>Для крана-дозатора – насадочная колонка, заполненная окисью алюминия активной или капиллярная колонка диметилполисилоксан, PlotQ, Alumina (или аналогичная).</p>
ПФД-S по сере в метафосе	<p>Температура термостатов, °С:</p> <ul style="list-style-type: none"> -колонок 200 ± 20 -испарителя 250 ± 20 -детектора 150 ± 10 <p>Тип газа-носителя Гелий (азот, аргон)</p> <p>Расходы, см³/мин:</p> <ul style="list-style-type: none"> -газ-носитель (насадочная колонка) 30 ± 5 -газ-носитель (капиллярная колонка) Оптимальный для применяемой колонки – водород 100 ± 20 – воздух 80 ± 20 		<p>Стеклянная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ силикон SE-30 (или аналогичная)</p> <p>Капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан, длиной не более 30м и толщиной НЖФ не более 1мкм (или аналогичная).</p>
ПФД-S по сероводороду	<p>Температура термостатов, °С:</p> <ul style="list-style-type: none"> – колонок 50 ± 20 – кран-дозатор 80 ± 10 – испаритель 80 ± 10 – детектора 140 ± 10 <p>Тип газа-носителя Гелий (азот, аргон)</p> <p>Расходы, см³/мин:</p>		<p>Капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).</p>

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	– газ-носитель (капиллярная колонка) -водород -воздух	Оптимальный для применяемой колонки 100 ± 20 80 ± 20	
ПФД-S по карбонилсульфиду	Температура термостатов, °С: -колонок -кран-дозатор -испаритель -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель (капиллярная колонка) -водород -воздух	50 ± 20 80 ± 10 80 ± 10 140 ± 10 Гелий (азот, аргон) Оптимальный для применяемой колонки 100 ± 20 80 ± 20	Капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).
ЭЗД	Температура термостатов, °С: – колонок – испарителя – детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: – газ-носитель (насадочная колонка) – газ-носитель (капиллярная колонка) – газ поддува	200 ± 20 250 ± 20 250 ± 50 Азот (ОСЧ) 30 ± 5 Оптимальный для применяемой колонки 30 ± 2	Для насадочного испарителя – стеклянная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ силикон SE-30 (или аналогичная). Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).
ФИД	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -детектора Тип газа-носителя -газ-носитель (насадочная колонка) -газ-носитель	60 ± 20 180 ± 20 180 ± 20 Азот (гелий) 20 ± 5 Оптимальный	Для насадочного испарителя – стеклянная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ силикон SE-30 (или аналогичная). Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	(капиллярная колонка) -газ поддува	для применяемой колонки 10 ± 5	
ТИД	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель (насадочная колонка) -газ-носитель (капиллярная колонка) -водород -воздух -газ поддува	190 ± 20 230 ± 20 330 ± 5 Азот (гелий) 25 ± 5 Оптимальный для применяемой колонки 13 ± 3 150 ± 20 20 ± 5	Для насадочного испарителя – стеклянная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ силикон SE-30 (или аналогичная). Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполиси-локсан (или аналогичная).
ДТП проточный по гептану, азоту или пропану	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Гелий 20 ± 10 20 ± 10 6	Для насадочного испарителя – насадочная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, НЖФ – силикон SE-30 (или аналогичная). Для крана-дозатора по пропану – насадочная колонка, заполненная окисью алюминия активной. Для крана-дозатора по азоту – насадочная колонка, заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ДТП проточный по водороду	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Аргон 20 ± 10 20 ± 10 от 1 до 2	Насадочная колонка, заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
ДТП проточный, повышенной чувствительности по гептану, азоту или пропану	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Гелий 20 ± 10 20 ± 10 от 8 до 10	Для насадочного испарителя – насадочная колонка, заполненная хроматоном N-AW-HMDS или N-AW-DMCS, пропитанным силиконом SE-30 (или аналогичная). Для крана-дозатора по пропану – насадочная колонка заполненная окисью алюминия активной. Для крана-дозатора по азоту – насадочная колонка заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ДТП проточный, повышенной чувствительности по водороду	Температура термостатов, °С: - колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Аргон 20 ± 10 20 ± 10 от 3 до 4	Насадочная колонка заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ДТП полудиффузионный	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 80 ± 10 150 ± 20 Аргон 10 ± 3 10 ± 3 3	Насадочная колонка заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ДТП микрообъемный по пропану, азоту, гептану	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Гелий 8 ± 2 8 ± 2	Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная). Для крана-дозатора – насадочная колонка, заполненная окисью алюминия активной, капиллярная колонка диметилполисилоксан, PlotQ, Alumina (или аналогичная). Для крана-дозатора по азоту – капиллярная колонка Molesieve 5A.

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	Напряжение моста, В	от 3 до 4	Допускается использование микронасадочных колонок.
ДТП микрообъемный по водороду	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Аргон 8 ± 2 8 ± 2 от 1 до 2	Для крана-дозатора – капиллярная колонка Molesieve 5A. Допускается использование микронасадочных колонок.
ДТП микрообъемный «Valco»	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель - сравнительный газ Напряжение моста, В	60 ± 20 150 ± 10 80 ± 10 150 ± 20 Гелий 8 ± 2 8 ± 2 2,5	Для капиллярного испарителя – капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная). Для крана-дозатора – насадочная колонка, заполненная окисью алюминия активной, капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан, PlotQ, Alumina (или аналогичная). Для крана-дозатора по азоту – капиллярная колонка Molesieve 5A. Допускается использование микронасадочных колонок.
ТХД	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: -газ-носитель -газ поддува ³⁾ Напряжение моста, В	50 ± 15 60 ± 10 60 ± 10 Аргон (гелий, азот) 15 ± 5 от 3 до 10 2 ± 0,2	Насадочная колонка, заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ПРД	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя	80 ± 20 80 ± 10 120 ± 5 Гелий 5.5 (гелий 6.0)	Капиллярная колонка Molesieve-5A или аналогичная.

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -газ разряда Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -газ разряда	6 ± 1 30 ± 3 80 ± 20 80 ± 10 80 ± 5 Гелий 5.5 (гелий 6.0) 12 ± 3 от 45 до 50	Насадочная колонка, заполненная молекулярными ситами NaX или CaA.
ХЛД-S	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: -газ-носитель	50 ± 15 100 ± 20 200 ± 20 Азот Оптимальный для применяемой колонки	Для капиллярного испарителя: капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).
ППФД	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: -газ-носитель	50 ± 15 100 ± 20 230 ± 40 Азот (гелий, аргон) Оптимальный для применяемой колонки, но не более 5	Для капиллярного испарителя: капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).
ПЭД	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора Тип газа-носителя	45 ± 15 45 ± 15 Аргон 6,0, Гелий 6,0 (7.0)	Насадочная колонка, заполненная молекулярными или угольными ситами. Капиллярная колонка Molesieve-5A или аналогичная.

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	Расход, см ³ /мин: -газ-носитель -газ поддува	20 ± 5 30 ± 15	
РИД	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -детектора Тип газа-носителя Расходы, см ³ /мин: -газ-носитель -газ разряда	70 ± 30 90 ± 40 150 ± 50 гелий 5.5 (гелий 6.0) Оптимальны й для применяемой колонки 25 ± 10	Капиллярная колонка с молекулярными ситами, угольными ситами или полимерным абсорбентом длиной от 10 до 60м, диаметром от 0,25 до 0,53мм (например, HP-Molesieve, HP-PLOT Q и т.д.) Насадочная колонка, заполненная молекулярными ситами NaX (CaA) или угольными ситами, или полимерным абсорбентом (например Порapak, полисорб), или аналогична
МСД	Температура: термостатов, °С: -испарителя -интерфейса -источника ионов, °С -квадруполя, °С -режим программирования температуры термостата колонок: °С мин Конечная температура °С мин - скорость нагрева, °С/мин Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: газа-носителя	300 250 230 150 90 3 230 0 10 Гелий 6,0 1,0	Капиллярная колонка (5% фенилметилсиликон) длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.
ГСД ⁴⁾ по ЛХУ	Температура термостатов, °С: -колонок -крана-дозатора -основания детектора	60 ± 20 80 ± 30 220 ± 50	Для капиллярного испарителя: капиллярная колонка с НЖФ диметилполисилоксан (или аналогичная).

Продолжение таблицы 4

Детектор	Наименование параметра режима	Значение параметра	Применяемая колонка ¹⁾
	Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: -газ-носитель	Азот (гелий) Оптимальный относительно применяемой колонки	
ГСД ⁴⁾ по линдану	Температура термостатов, °С: -колонок -испарителя -основания детектора Тип газа-носителя Расход, см ³ /мин: -газ-носитель азот (гелий)	200 ± 20 250 ± 30 220 ± 20 Азот (гелий) Оптимальный относительно применяемой колонки	

Примечания:

Приведённые режимы являются рекомендуемыми. Допускается использование при проведении поверки режимов отличных от приведённых в таблице 4. Используемый при поверке режим должен быть приведён в отчёте о поверке.

¹⁾ Допускается использование любых колонок, обеспечивающих разделение пиков контрольного вещества с остальными компонентами контрольной смеси.

²⁾ При наличии НТД на МИ.

³⁾ При определении предела детектирования ТХД по водороду в качестве газа поддува используется смесь кислорода в газе-носителе (содержание кислорода от 1 до 5 % об.). При определении предела детектирования ТХД по кислороду в качестве газа поддува используется смесь водорода в газе-носителе (содержание водорода от 1 до 5 % об.).

⁴⁾ Режим работы ГСД (температура и расходы вспомогательных газов) в соответствии с рекомендациями производителя ГСД.

10.1 Измерение дрейфа нулевого сигнала детекторов и уровня флуктуационных шумов

Для определения дрейфа нулевого сигнала детекторов и уровня флуктуационных шумов после выхода хроматографа на режим при условиях поверки, приведенных в таблице 4, записывают и сохраняют хроматограмму длительностью не менее 1 часа.

Для измерения дрейфа нулевого сигнала детекторов и уровня флуктуационных шумов на полученной хроматограмме выделяют участок хроматограммы не менее 1 минуты, не содержащий одиночных выбросов, длительностью более 1 с. Выделенный участок хроматограммы, не содержащий размеченных пиков, вырезается и сохраняется в виде самостоятельной хроматограммы и обрабатывается в поле «Нулевая линия» в окне «Поверка» ПО «Хромос».

Значение дрейфа нулевого сигнала детекторов ПИД, ЭЗД, ТИД, ПФД-S, ФИД, ППФД, ХЛД-S, ГСД в амперах в час (А/ч), а детекторов ДТП, ПРД, ПЭД, ТХД, РИД в вольтах в час (В/ч) определяется по формуле (1)

$$\Delta' y = \Delta y \cdot K_{пр} \quad (1)$$

где

Δy – смещение уровня нулевого сигнала детектора, мВ/ч, рассчитанное ПО «Хромос»;

$K_{пр}$ – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала для детекторов:

ПИД, ТИД, ПФД-S, ФИД, ЭЗД, ППФД, ХЛД-S, ГСД 10^{-13} А/мВ;

ДТП 10^{-5} В/мВ;

ПРД, ПЭД, ТХД, РИД 10^{-3} В/мВ.

Значение дрейфа нулевого сигнала детектора и значение уровня флуктуационных шумов определяется по одной хроматограмме.

Значение дрейфа нулевого сигнала детекторов и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала рассчитывается автоматически ПО «Хромос» в разделе «Поверка».

Допустимые значения дрейфа нулевых сигналов детекторов указаны в Таблице 6.

10.2 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования в хроматограф вводят контрольный образец, соответствующий поверяемому детектору (таблица 5).

Жидкую контрольную смесь вводят с помощью микрошприца, газовую контрольную смесь газовым краном-дозатором или газоплотным шприцем.

Контрольная смесь вводится не менее пяти раз.

Режимы поверки приведены в таблице 4, состав контрольных смесей приведён в таблице 5.

Таблица 5 – Контрольные смеси

Детектор	Контрольная смесь, единицы измерения содержания контрольного вещества в смеси	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, насадочный вариант	Объем пробы, см ³	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, капиллярный вариант	Объем пробы, см ³
ПИД, ПИД повышенной чувствительности	Гептан в нонане, г/см ³	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
	Пропан в гелии (пропан в азоте), % об.	от 0,1 до 0,5	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от 0,1 до 0,5	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
ДТП проточный	Гептан в нонане, г/см ³	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	–	–
	Водород в азоте, % мол.	от 0,6 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	–	–
	Пропан в гелии (пропан в азоте), % об.	от 0,1 до 0,5	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	–	–
	Азот в гелии, % мол.	от 0,3 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	–	–

Продолжение таблицы 5

Детектор	Контрольная смесь, единицы измерения содержания контрольного вещества в смеси	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, насадочный вариант	Объем пробы, см ³	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, капиллярный вариант	Объем пробы, см ³
ДТП проточный повышенной чувствительности	Гептан в нонане, г/см ³	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
	Водород в азоте, % мол.	от 0,6 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	—	—
	Пропан в гелии (пропан в азоте), % об.	от 0,1 до 0,5	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	—	—
	Азот в гелии, % мол.	от 0,3 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	—	—
ДТП полудиффузионный	Водород в азоте, % мол.	от 0,6 до 1,0	от 0,01 до 2	—	—
ДТП Микро-объемный	Гептан в нонане, г/см ³	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
	Водород в азоте, % мол.	от 0,6 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от 0,6 до 1,0	от 0,01 до 2
	Пропан в гелии, (пропан в азоте), % об.	от 0,1 до 0,5	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от 0,1 до 0,5	от 0,01 до 2
	Азот в гелии, % мол.	от 0,3 до 1,0	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от 0,3 до 1,0	от 0,01 до 2
ДТП микро-объемный «Valco»	Пропан в гелии (пропан в азоте), % об.	от 0,1 до 0,5	от 0,01 до 2	от 0,1 до 0,5	от 0,01 до 2
ТИД	Метафос в ацетоне (гексане, изооктане), г/см ³	от $9,0 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $9,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-5}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
ЭЗД	Линдан в гексане, г/см ³	от $1,8 \cdot 10^{-8}$ до $2,2 \cdot 10^{-8}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,8 \cdot 10^{-7}$ до $2,2 \cdot 10^{-7}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
ПФД-S	Метафос в ацетоне (гексане, изооктане), г/см ³	от $9,0 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $9,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-5}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
	Сероводород в азоте (гелии), % мол.	—	—	от $5,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-1}$ до 2
	Сероводород в метане, % мол.	—	—	от $2,6 \cdot 10^{-4}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-1}$ до 2

Продолжение таблицы 5

Детектор	Контрольная смесь, единицы измерения содержания контрольного вещества в смеси	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, насадочный вариант	Объем пробы, см ³	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, капиллярный вариант	Объем пробы, см ³
	Карбонилсульфид в азоте (гелии), % мол.	—	—	от $2,0 \cdot 10^{-5}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-1}$ до 2
ФИД	Бензол в нонане, г/см ³	от $9,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	от $9,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
ПРД	Метан в гелии, % мол.	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	от 0,5 до 1,0	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	от $2,0 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$
ТХД	Водород в аргоне (азоте, гелии), % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $3,0 \cdot 10^{-2}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	—	—
	Кислород в аргоне (азоте, гелии), % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $3,0 \cdot 10^{-2}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	—	—
ХЛД-S	Сероводород в метане (азоте, гелии), % мол.	—	—	от $6,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-1}$ до 2
ППФД	Сероводород в метане (азоте, гелии), % мол.	—	—	от $2,6 \cdot 10^{-4}$ до $3,3 \cdot 10^{-3}$	от $2,5 \cdot 10^{-1}$ до 2
ПЭД	Азот в аргоне, % мол.	от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	$5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Водород в аргоне, % мол.	от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	$5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Кислород в аргоне, % мол.	от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	$5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Метан в аргоне, % мол.	от $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	$5,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Неон в гелии (аргоне), % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
МСД	Гексахлорбензол в изооктане, г/см ³	—	—	$1,0 \cdot 10^{-8}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
ГСД	Линдан в гексане, г/см ³	—	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$
	Дихлорметан в азоте, % мол.	—	—	от $7,8 \cdot 10^{-6}$ до $7,8 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Хлороформ в азоте, % мол.	—	—	от $5,6 \cdot 10^{-6}$ до $5,6 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2

Продолжение таблицы 5

Детектор	Контрольная смесь, единицы измерения содержания контрольного вещества в смеси	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, насадочный вариант	Объем пробы, см ³	Содержание контрольного вещества в контрольной смеси, капиллярный вариант	Объем пробы, см ³
	Дихлорэтан в азоте, % мол.	–	–	от $6,8 \cdot 10^{-6}$ до $6,8 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Четыреххлористый углерод в азоте, % мол.	–	–	от $4,4 \cdot 10^{-6}$ до $4,4 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Трихлорэтилен в азоте, % мол.	–	–	от $5,1 \cdot 10^{-6}$ до $5,1 \cdot 10^{-1}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Тетрахлорэтилен в азоте, % мол.	–	–	от $4,1 \cdot 10^{-6}$ до $4,1 \cdot 10^{-4}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
РИД	Водород в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 2
	Кислород в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	
	Азот в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	
	Метан в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	
	Монооксид углерода в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	
	Неон в гелии, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$	
	Диоксид углерода, % мол.	от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$		от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$	

Для ПИД, ТИД, ЭЗД, ПФД-S, ФИД, ХЛД-S, ППФД, ГСД предел детектирования J_{min} , г/с, рассчитывают по формуле (2)

$$J_{min} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot m}{60 \cdot S_{cp}}, \quad (2)$$

Для ДТП, ТХД, ПРД, ПЭД, РИД предел детектирования C_{min} , г/см³ – по формуле (3)

$$C_{min} = \frac{2 \Delta x \cdot m}{S_{cp} \cdot V_{гн}}, \quad (3)$$

где

Δx – максимальное значение амплитуды колебаний нулевого сигнала в милливольтгах (мВ), рассчитанное ПО «Хромос»;

m – масса контрольного вещества, г;

S_{cp} – среднее арифметическое значение площадей пика контрольного вещества, мВ·мин;

$V_{гн}$ – расход газа-носителя, см³/мин

60 – коэффициент пересчета времени, с/мин

Массу контрольного вещества (m , г) при использовании раствора определяют по формуле (4)

$$m = V \cdot C \cdot K, \quad (4)$$

где

V – объем раствора, см³;

C – концентрация контрольного вещества, г/см³;

K – коэффициент, учитывающий содержание фосфора и серы в метафосе (паратионметиле), равный 0,12, или углерода в н-гептане, равный 0,84.

В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

При использовании газовой пробы массу контрольного вещества (m , г) определяют по формуле (5)

$$m = \frac{V_d \cdot C \cdot M \cdot 0.01 \cdot P \cdot 10^{-3} \cdot K}{R \cdot (T_{кр} + 273)}, \quad (5)$$

где

V_d – объем дозы крана, см³;

C – объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %об;

P – давление в дозе, мм.рт.ст;

R – газовая постоянная $R = 62,364$ мм.рт.ст·дм³/(моль·К);

10^{-3} – коэффициент пересчета объема дозы $V_d(\text{см}^3) = V_d(\text{дм}^3) \cdot 10^{-3}$;

T – температура крана (дозы), °С;

M – молярная масса контрольного вещества, г/моль (для справки: $M_{\text{пропана}} = 44$ г/моль, $M_{\text{метана}} = 16$ г/моль; $M_{\text{водорода}} = 2$ г/моль; $M_{\text{сероводорода}} = 34$ г/моль; $M_{\text{азота}} = 28$ г/моль; $M_{\text{кислорода}} = 32$ г/моль; $M_{\text{водорода}} = 2$ г/моль; $M_{\text{неона}} = 20$ г/моль; $M_{\text{СО}_2} = 44$ г/моль; $M_{\text{СО}} = 28$ г/моль);

K – коэффициент, учитывающий содержание углерода в пропане равный 0,82. Для остальных контрольных веществ $K=1$.

Если в паспорте на ПГС указана концентрация компонента в мг/м³ или в долях на миллион (ppm, млн⁻¹), необходимо пересчитать концентрации в % об. по формулам (6) или (7) соответственно

$$C\%_{\text{об}} = \frac{C_k}{p_k} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$C\%_{\text{об}} = C_{\text{ppm}} \cdot 10^{-4}, \quad (7)$$

где

C_k – концентрация компонента в ПГС, мг/м³;

p_k – плотность компонента, мг/м³;

C_{ppm} – концентрация компонента в ppm (млн⁻¹).

При определении предела детектирования с помощью ПО «Хромос», раздел «Поверка», указанные выше пересчеты проводятся автоматически

Масса вещества, попадающего в детектор в режиме со сбросом пробы (m_d) рассчитывается по формуле (8)

$$m_d = \frac{m_u}{K}, \quad (8)$$

где

m_u – масса контрольного компонента, вводимого в испаритель;

K – коэффициент деления пробы.

Коэффициент K рассчитывается по формуле (9)

$$K = 1 + \frac{Q_{сб}}{Q_k}, \quad (9)$$

где

Q_k – расход газа-носителя через капиллярную колонку, см³/мин;

$Q_{сб}$ – расход газа-носителя по линии сброса пробы, см³/мин.

10.3 Определение соотношения сигнал/шум для МСД (при наличии МСД в составе комплекса)

Определение соотношения сигнал/шум для МСД выполняют при дозировании соответствующей контрольной смеси (таблица 5) в режиме, указанном в таблице 4.

Определение соотношения сигнал/шум для МСД проводится не менее чем после 8 часов после включения и проведения автоматической настройки МСД. Перед проведением измерений необходимо провести кондиционирование капиллярной хроматографической колонки в соответствии с инструкцией по эксплуатации МСД. Перед началом введения контрольного раствора проводят автоматическую настройку МСД. При регистрации сигнала МСД используют режим сбора данных по выбранным ионам.

Сбор данных для расчета соотношения сигнал/шум проводят в ходе последовательных вводов контрольного раствора. Число вводов контрольного раствора должно быть не менее 5 раз. Количество вводимого контрольного раствора 1 мм³. Ввод пробы осуществлять в режиме «без деления потока» методом пульсирующего ввода.

Соотношение сигнал/шум определяют с помощью системы обработки данных МСД.

10.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала (времени выхода и площади пика)

Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) выходного сигнала определяют при условиях, указанных в таблицах 4 и 5, одновременно допускается выполнять определение предела детектирования. Допускается, согласно ГОСТ 26703-93 (раздел 2, п.2.2., примечание 3), при регистрации сигнала в цифровой форме не определять ОСКО высоты измеренного сигнала.

Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) выходного сигнала определяют для следующих информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания $T_{уд}$ и площади пика $S_{пика}$

В хроматограф вводят пробу не менее 5 раз (по ГОСТ 8.485-2013 от 5 до 10 раз). Определяют значения выходного сигнала (t_i , S_i), находят их средние арифметические значения (t_{cp} , S_{cp}).

Значения относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО, %) G_t , G_s определяют по формулам (10) и (11)

$$G_t = \frac{100}{t_{cp}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t_{cp})^2}{n-1}}, \quad (10)$$

$$G_s = \frac{100}{S_{cp}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_{cp})^2}{n-1}}, \quad (11)$$

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

10.5 При проведении периодической поверки комплексов, эксплуатируемых по НД на МИ, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009 проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в НД на МИ.

10.6 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

Дрейф нулевого сигнала детекторов не должен превышать значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6 – Дрейф нулевого сигнала детекторов

Детектор	Уровень дрейфа
ПИД	$4,0 \cdot 10^{-13}$ А/ч
ПИД повышенной чувствительности	$4,0 \cdot 10^{-13}$ А/ч
ДТП проточный (г-н гелий)	$1,0 \cdot 10^{-5}$ В/ч
ДТП проточный (г-н аргон)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч

Продолжение таблицы 6

Детектор	Уровень дрейфа
ДТП проточный, повышенной чувствительности (г-н гелий)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ДТП проточный, повышенной чувствительности (г-н аргон)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ДТП полудиффузионный	$1,0 \cdot 10^{-5}$ В/ч
ДТП микрообъемный (г-н гелий)	$1,0 \cdot 10^{-5}$ В/ч
ДТП микрообъемный (г-н аргон)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ДТП микрообъемный «Valco»	$1,0 \cdot 10^{-5}$ В/ч
ТИД	$1,0 \cdot 10^{-12}$ А/ч
ЭЗД	$5,0 \cdot 10^{-13}$ А/ч
ПФД-S	$1,0 \cdot 10^{-11}$ А/ч
ФИД (лампа КрРВ)	$5,0 \cdot 10^{-12}$ А/ч
ПРД	$10 \cdot 10^{-3}$ В/ч
ТХД	$5,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ХЛД-S	$1,0 \cdot 10^{-11}$ А/ч
ППФД	$1,0 \cdot 10^{-11}$ А/ч
ПЭД	$1,0 \cdot 10^{-2}$ В/ч
ГСД	$1,0 \cdot 10^{-12}$ А/ч
РИД	$1,0 \cdot 10^{-2}$ В/ч

Полученные значения предела детектирования не должны превышать значений, указанных в таблице 7.

Таблица 7 – Пределы детектирования детекторов

Детектор	Значение предела детектирования
ПИД, по углероду в гептане, пропане, гС/с	$1,3 \cdot 10^{-12}$
ПИД повышенной чувствительности по углероду в гептане, пропане, гС/с	$8,0 \cdot 10^{-13}$
ДТП проточный, по гептану, пропану, азоту (газ-носитель гелий), г/см ³	$8,0 \cdot 10^{-10}$
ДТП проточный, по водороду (газ-носитель аргон), г/см ³	$1,0 \cdot 10^{-10}$
ДТП проточный, повышенной чувствительности, по гептану, пропану, азоту (газ-носитель гелий), г/см ³	$3,5 \cdot 10^{-10}$
ДТП проточный, повышенной чувствительности, по водороду (газ-носитель аргон), г/см ³	$8,0 \cdot 10^{-11}$
ДТП полудиффузионный, по водороду (газ-носитель аргон), г/см ³	$8,0 \cdot 10^{-11}$
ДТП микрообъемный, по гептану, пропану, азоту (газ-носитель гелий), г/см ³	$1,0 \cdot 10^{-9}$
ДТП микрообъемный, по водороду (газ-носитель аргон), г/см ³	$7,0 \cdot 10^{-10}$
ДТП микрообъемный «Valco», по гептану или пропану (газ-носитель гелий), г/см ³	$5,0 \cdot 10^{-9}$
ТИД, по фосфору в метафосе, гР/с	$1,4 \cdot 10^{-14}$

Продолжение таблицы 7

Детектор	Значение предела детектирования
ЭЗД, по линдану в гексане, г/с	$1,7 \cdot 10^{-14}$
ПФД-S, по сере в метафосе, гS/с	$1,0 \cdot 10^{-12}$
ПФД-S, по сероводороду в азоте, г/с	$1,0 \cdot 10^{-13}$
ПФД-S, по сероводороду в метане, г/с	$8,0 \cdot 10^{-13}$
ПФД-S, по карбонилсульфиду в азоте или в гелии, г/с	$8,0 \cdot 10^{-13}$
ФИД (лампа КрРВ), по бензолу, г/с	$2,0 \cdot 10^{-13}$
ПРД, по метану в гелии, г/с	$2,2 \cdot 10^{-13}$
ТХД, по водороду, г/см ³	$5,0 \cdot 10^{-11}$
по кислороду, г/см ³	$5,0 \cdot 10^{-10}$
ХЛД-S, по сере, гS/с	$5,0 \cdot 10^{-13}$
ППФД, по сере, гS/с	$2,0 \cdot 10^{-12}$
ПЭД, по азоту, г/см ³	$5,0 \cdot 10^{-11}$
по неону, водороду, кислороду, метану, г/см ³	$1,0 \cdot 10^{-11}$
ГСД, по линдану в гексане, по дихлорметану, хлороформу, дихлорэтану, четыреххлористому углероду, трихлорэтилену, тетрахлорэтилену, г/с	$2,0 \cdot 10^{-12}$
РИД, по водороду, метану, г/см ³	$6,0 \cdot 10^{-13}$
РИД, по неону, кислороду, азоту, оксиду углерода, диоксиду углерода г/см ³	$6,0 \cdot 10^{-12}$

Результаты поверки для МСД считать положительными, если среднее значение соотношения сигнал/шум из пяти измерений соответствует критериям, приведенным в таблице 8.

Таблица 8 – Допустимое значение соотношения сигнал/шум

Контрольное вещество	Массовая концентрация контрольного вещества	Соотношение сигнал/шум, не менее
Гексахлорбензол в изооктане	$1 \cdot 10^{-8}$ г/см ³	1500:1 (по m/z 283.8)

Значения ОСКО площадей пиков не должно превышать значений, указанных в таблице 9.

Таблица 9 – Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала (площади, времени удерживания) в изотермическом режиме при ручном и автоматическом дозировании

Наименование характеристики	Значение
ОСКО по времени удерживания при автоматическом дозировании, %, не более:	
ПИД, ПИД повышенной чувствительности, ЭЗД, МСД	0,1
ДТП	0,2
ПРД (дозирование газа)	0,4
РИД, ПЭД, ПФД-S	1
ОСКО по площади пика при автоматическом дозировании, %, не более:	
ПИД, ПИД повышенной чувствительности, ЭЗД, ДТП, ПРД, ПЭД	1
РИД	2
МСД	4

Продолжение таблицы 9

Наименование характеристики	Значение
ПФД-S	3
ОСКО по времени удерживания при ручном дозировании, %, не более:	
Для всех детекторов	1
ОСКО по площади пика при ручном дозировании, %, не более:	
ПВД, ПВД повышенной чувствительности	2
ДТП проточный (газовый кран/жидкость в испаритель), ДТП проточный, повышенной чувствительности (газовый кран/жидкость в испаритель)	1/2
ДТП полудиффузионный, ДТП микрообъемный, ДТП микрообъемный «Valco», ПВД, ТХД, ПЭД	1
ТИД, ЭЗД, ФИД (лампа КрРВ)	4
ПФД-S (газовый кран/газ в испаритель/жидкость в испаритель)	3/8/5
ХЛД-S, ППФД	6
МСД, ГСД	5

11 Оформление результатов поверки

11.1. Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

11.2 Сведения о результатах поверки средств измерений в целях подтверждения поверки должны быть переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком 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, утвержденным приказом Минпромторга России от 28.08.2020 № 2906.

11.3 По заявлению владельца средств измерений или лица, представившего их на поверку, аккредитованное на поверку лицо, проводившее поверку, в случае положительных результатов поверки (подтверждено соответствие средств измерений метрологическим требованиям) в формуляр средств измерений ХАС 1.550.001 ФО вносит запись о проведенной поверке (раздел 11 при первичной поверке перед вводом в эксплуатацию, таблица 4 при периодической поверке и при выпуске из ремонта) и (или) выдает свидетельства о поверке, оформленные в соответствии с требованиями к содержанию свидетельства о поверке, в случае отрицательных результатов поверки (не подтверждено соответствие средств измерений метрологическим требованиям) выдает извещения о непригодности к применению средства измерений.

(Справочное)

Специальные анализы

Специальными являются анализы, при проведении которых применяется газовая схема хроматографа, собранная на заводе-изготовителе и предназначенная для определенных анализов в соответствии с нормативной документацией (ГОСТ, РД, МУ, ТУ и др.).

Перечень специальных анализов приведен в Таблице А.1

Таблица А.1 – Специальные анализы

Вид специального анализа	Приложение
СТО 03-7.76-2016 «Обеспечение единства измерений. Гелий газообразный (сжатый) марок А и Б. Методика измерений объемных долей примесей [неона, водорода, кислорода и аргона (суммарно), азота, метана, оксида углерода и диоксида углерода] газохроматографическим методом», рег. № ФИФ: ФР.1.31.2017.25520	Б
Анализ, проводимый методом реакционной хроматографии (анализ оксида и диоксида углерода на ПИД с метанатором)	В

При наличии нормативной документации на специальные анализы, представленные в таблице А.1, режимы поверки должны соответствовать требованиям раздела о порядке проведения измерений, содержащимся в НД.

(Обязательное)

Поверка по СТО 03-7.76-2016

Б.1 Общие положения

СТО 03-7.76-2016 «Обеспечение единства измерений. Гелий газообразный (сжатый) марок А и Б. Методика измерений объемных долей примесей [неона, водорода кислорода и аргона (суммарно), азота, метана, оксида углерода и диоксида углерода] газохроматографическим методом» на базе комплекса хроматографического газового «Хромос ГХ-1000» с использованием автоматической системы криоконцентрирования СК-1 и устройства подачи жидкого азота. Перед проведением процедуры контроля метрологических характеристик должна быть проведена градуировка комплекса, согласно п.10.12 СТО 03-7.76-2016, «Установление градуировочных характеристик».

Для специального анализа по СТО 03-7.76-2016 Комплексы хроматографические газовые «Хромос ГХ-1000» оснащены двумя детекторами ДТП (далее по тексту – ДТП1 и ДТП2) и детектором ТХД.

Б.2 Перечень операций поверки, средства измерения

При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Операции поверки

Наименование операции	Пункт методики	Проведение операции
1 Внешний осмотр	7	Да
2 Подготовка к поверке	8.1	Да
3 Опробование	8.2	Да
4 Определение метрологических характеристик	Б.5	Да
4.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевых сигналов детекторов	Б.5.1	Да
4.2 Определение пределов детектирования детекторов	Б.5.2	Да
4.3 Проверка повторяемости результатов единичных измерений	Б.5.3	Да
4.5 Контроль точности результатов измерений	Б.5.4	Да
5 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Б.6	Да
6. Оформление результатов поверки	Б.7	Да

Б.3 Требования к условиям проведения поверки

Требования к условиям поверки, специалистам, осуществляющим поверку, а также требования по обеспечению безопасности проведения поверки приведены в соответствующих разделах настоящей методики.

Б.4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

При проведении поверки применяют средства поверки (средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы), указанные в таблице 2, таблице Б.2 и таблице Б3.

Таблица Б.2 – Средства поверки

Номер раздела приложения методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования, и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
Б.5	Колонка стальная, 1 м х 3 мм, сорбент – молекулярные сита СаА 5А, фракция 60/80 меш.
Б.5	Колонка стальная, 1 м х 3 мм, сорбент – HayeSep N 80/100 меш.
Б.5	Колонка стальная, 0,22 м х 5 мм, сорбент - молекулярные сита СаА 5А, фракция 60/80 меш.
Б.5	Колонка стальная, 0,2 м х 2 мм, сорбент –стекловолокно (слой 1 см).
Б.5	Азот жидкий по ГОСТ 9293-74
Б.5	Контрольная газовая смесь ГСО 10532-2014, согласно СТО 03-7.76-2016. Компонентный состав приведен в таблице Б.3

Таблица Б.3 – Компонентный состав контрольной газовой смеси ГСО 10532-2014

Компонентный состав	Номинальное значение молярной доли компонента, %	Пределы допускаемого отклонения, ±д, % (молярная доля)	Пределы допускаемой относительной погрешности, %
Ne	0,0010	0,0002	8
H ₂	0,0005	0,0001	
O ₂	0,0005	0,0001	
N ₂	0,0005	0,0001	
CH ₄	0,0005	0,0001	8
CO	0,0005	0,0001	
CO ₂	0,0005	0,0001	
He	остальное	–	–

В случае, если комплекс используется для определения не всех заявленных компонентов, то допускается поверка по ограниченному перечню компонентов на основании письменного заявления владельца СИ, оформленному в произвольной форме, с обязательной передачей в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений информации об объеме проведенной поверки.

Б.5 Определение метрологических характеристик средства измерений

Условия проведения поверки соответствует режиму хроматографического анализа в соответствии с требованиями СТО 03-7.76-2016 (пункт 9.9) и рекомендациям изготовителя комплекса и приведены в таблице Б.4.

Таблица Б.4 – Условия проведения поверки

Параметр	Значение	Отклонение
Температура термостата колонок, °С	90	±5
Температура ДТП1 (ДТП2), °С	140	±5
Температура ТХД, °С	70	±5
Температура криостата, °С	-196	—
Температура десорбера, °С	160	±5
Расход газа носителя (для всех каналов), см ³ /мин	40	±5
Расход воздуха (поддув ТХД), см ³ /мин	10	±5
Напряжение моста ДТП1 (ДТП2), В	12	—
Напряжение моста ТХД, В	2,1	—
Объем накопления пробы гелия, см ³	400	±25
Расход пробы при накоплении, см ³ /мин	275	±25

Б.5.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевых сигналов детекторов

После выхода комплекса на заданный режим записывают нулевые сигналы в каналах детекторов ДТП1, ДТП2 и ТХД в течение 1 часа. Оценивают дрейф нулевого сигнала и уровень флуктуационных шумов в каждом из каналов.

В ПО «Хромос» предусмотрена возможность автоматического оперативного измерения флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала на выбранном участке хроматограммы.

Для измерения уровня шума и дрейфа нулевого сигнала необходимо нажать и отпустить клавишу “Т” (англ. “N”), левой кнопкой «мышки» выделить участок хроматограммы длительностью не менее 1 минуты, не содержащей выбросов на нулевой линии. После этого на экране появится окно, в котором будут отображены значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала на этом участке нулевой линии.

Пример отображения информации приведен на рисунке Б.1

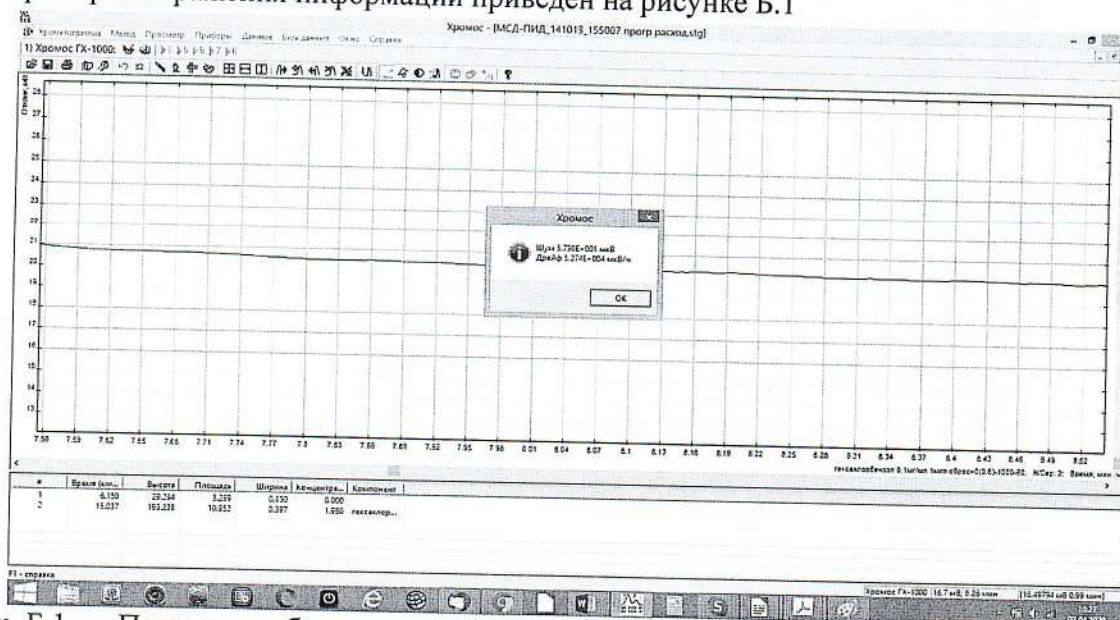


Рисунок Б.1 – Пример отображения информации об уровне флуктуационных шумов и дрейфе нулевого сигнала

Повторить эту процедуру для каждого из каналов детектирования.

Б.5.2 Определение пределов детектирования детекторов

Для определения предела детектирования вводят контрольную смесь (таблица Б.3) в комплекс при помощи системы криоконцентрирования с объемом накопления 400 см³ не менее 5 раз в соответствии с СТО 03-7.76-2016 п.п. 6.2.8.1 – 6.2.8.2.

Вычисляют пределы детектирования для каждого компонента по формуле (Б.1).

$$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot C}{\bar{H}}, \quad (\text{Б.1})$$

где

Δx – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала соответствующего детектора, мВ;

C – объемная доля соответствующего контрольного вещества по паспорту смеси, %;

\bar{H} – среднее значение высоты пика соответствующего контрольного вещества, мВ (для $n=5$).

Б.5.3 Проверка повторяемости результатов единичных измерений

Выполняют серию из 4-х измерений контрольной смеси. Сохраняют хроматограммы в папку. Измеряют площади всех пиков на хроматограммах.

Рассчитывают средние площади пиков каждого из компонентов в серии.

Рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) результата измерений для $n=4$ по формуле (Б.2) – формула 10.1 в СТО 03-7.76-2016.

$$S_{O\bar{A}} = \frac{100}{\bar{A}} \cdot \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})^2}{n(n-1)}}, \quad (\text{Б.2})$$

где $S_{O\bar{A}}$ – относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) результата измерений;

A_i – результат единичного измерения площади пика;

\bar{A} – среднее значение площади пика в серии;

n – количество измерений.

Полученное значение ОСКО не должно превышать допускаемого значения ОСКО при градуировке $S_{OAr}=1\%$

$$(S_{O\bar{A}}) \leq (S_{OAr}) \quad (\text{Б.3})$$

В случае невыполнения условия Б.3 (формула 10.2 в СТО 03-7.76-2016) получают 4 новых результата измерений площадей пиков, рассчитывают относительное среднее квадратическое значение.

При повторном невыполнении условия Б.3 последующие операции не производят до выявления причин сверхнормативного расхождения.

Примечание: для метана в качестве площади пика используют суммарную площадь пика, полученную при измерении по двум каналам (ДТП1 и ДТП2)

Б.5.4 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений предусматривает контроль процедуры измерений с оценкой неопределенности в соответствии с требованиями СТО 03-7.76-2016, пункт.14.1.

Контроль точности результатов измерений проводят, выполняя измерения объемной доли компонента в контрольной смеси ГСО 10532-2014, требования к составу которой приведены в таблице Б.3.

Контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле Б.4 (формула 14.1 в СТО 03-7.76-2016)

$$K_k = |C_{изм} - C_{ат}|, \quad (\text{Б.4})$$

где

$C_{изм}$ – результат контрольного измерения объемной доли примеси в образце для контроля, (%) – среднее арифметическое двух результатов последовательных определений, для которых выполняется условие Б.5 (12.3 в СТО 03-7.76-2016)

$C_{ат}$ – аттестованное значение образца для контроля, (%);

$$|C_1 - C_2| \leq \frac{0,01 \cdot r \cdot C_1 + C_2}{2}, \quad (Б.5)$$

где

C_1 и C_2 – значения концентраций компонента при первом и втором измерении (%);

r – предел повторяемости. По СТО 03-7.76-2016 $r = 10$ во всем диапазоне измерений (таблица 4 в СТО 03-7.76-2016);

$C_{ат}$ – аттестованное значение образца для контроля, %.

Значение норматива контроля K :

$$K = 0,20 \cdot C_{ат}, \quad (Б.6)$$

При невыполнении условия:

$$K_k \leq K, \quad (Б.7)$$

контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Б.6 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

Измеренные значения дрейфа для каждого из детекторов не должны превышать значений, указанных в таблице Б.5.

Таблица Б.5 – Дрейф нулевого сигнала

Детектор	Дрейф
ДТП1	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ДТП2	$1,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч
ТХД	$5,0 \cdot 10^{-4}$ В/ч

При определении пределов детектирования детекторов ДТП1, ДТП2, ТХД найденные значения C_{min} при соотношении сигнал/шум=2, не должны превышать значений пределов детектирования, указанных в Таблице Б.6 (см. раздел 1 СТО 0307.76-2016, примечание к Таблице 1).

Таблица Б.6 – Пределы детектирования

Наименование компонента	Значение предела детектирования, %
Неон	0,0005
Водород	0,00001
Кислород + Аргон	0,00001
Азот	0,00001
Метан	0,00002
Оксид углерода	0,00001
Диоксид углерода	0,00001

Б.7 Оформление результатов поверки

Результаты поверки оформляют согласно п. 11 настоящей МП.

(Обязательное)

Поверка комплексов, предназначенных для выполнения анализов методом реакционной хроматографии (анализы с использованием метанатора).

В.1 Общие положения

В данном приложении описана процедура проведения первичной и периодической поверки комплекса с использованием ПИД со встроенным метанатором. Метанатор, заполненный катализатором, позволяет преобразовывать оксид углерода и диоксид углерода в метан и определять их на ПИД.

В.2 Перечень операций поверки, средства измерения

При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице В.1.

Таблица В.1 – Операции поверки

Наименование операции	Пункт методики	Проведение операции
1 Внешний осмотр	7	Да
2 Подготовка к поверке	8.1	Да
3 Опробование	8.2	Да
4 Определение метрологических характеристик	В.5	Да
4.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	В.5.1	Да
4.2 Определение предела детектирования	В.5.2	Да
4.3 Определение коэффициента конверсии метанатора по оксиду углерода	В.5.3	Да
4.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала	В.5.4	Да
5 Подтверждение метрологических характеристик средства измерения	В.6	Да
6 Оформление результатов поверки	В.7	Да

В.3 Требования к условиям проведения поверки

Требования к условиям поверки, специалистам, осуществляющим поверку, а также требования по обеспечению безопасности проведения поверки приведены в соответствующих разделах настоящей методики.

В.4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

При проведении поверки применяют средства поверки (средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы), указанные в таблице 2 настоящей методики и таблице В.2.

Таблица В.2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования, и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
В.10; В.11	Колонка стальная, от 1 до 3 м, внутренним диаметром от 2 до 3 мм, сорбент – молекулярные сита
В.10; В.11	Колонка стальная, от 2 до 3 м, внутренним диаметром от 2 до 3 мм, сорбент – HayeSep N или Porapak N
В.10; В.11	СО состава искусственной газовой смеси: метан, оксид углерода в воздухе, массовая концентрация метана от 5 до 10мг/м ³ , массовая концентрация оксида углерода от 5 до 10мг/м ³ , ГСО 10654-2015
В.10; В.11	СО состава искусственной газовой смеси: метан, оксид углерода в азоте, массовая концентрация метана от 5 до 10мг/м ³ , массовая концентрация оксида углерода от 5 до 10мг/м ³ , ГСО 10532-2014
В.10; В.11	СО состава искусственной газовой смеси: метан, оксид углерода, диоксид углерода в аргоне, объемная доля метана от 0,001 % до 0,1 %, объемная доля оксида углерода от 0,01 % до 0,1 %, объемная доля диоксида углерода от 0,01% до 0,1 %, ГСО 10541-2014

Допускается использовать другие средства измерения, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в методике поверки.

В.5 Определение метрологических характеристик средства измерений

Рабочие режимы для проведения поверки приведены в таблице В.3

Таблица В.3 – Рабочие режимы для проведения поверки

Детектор	Наименование параметров режима	Значение параметра	Применяемые колонки* (ГСО)
ПИД с метанатором (по оксиду углерода)	Температура термостатов, °С:		Колонка стальная, от 1 до 3 м, внутренним диаметром от 2 до 3 мм, сорбент - молекулярные сита СаА 5А или NaX 13X, фракция 60/80 меш (метан, оксид углерода в воздухе или метан, оксид углерода в азоте).
	-колонок	80±20	
	-крана-дозатора	80±10	
	-детектора	330 ±10	
	Тип газа-носителя	аргон (азот, гелий)	
	Расходы, см ³ /мин:		
-газ-носитель	25±5		
-водород	25±5		
-воздух	250±50		

Продолжение таблицы В.3

Детектор	Наименование параметров режима	Значение параметра	Применяемые колонки* (ГСО)
ПИД с метанатором (по диоксиду углерода)	Температура термостатов, °С:		Колонка стальная, от 2 до 3 м, внутренним диаметром от 2 до 3 мм, сорбент - Porapak N или HayeSep N, фракция 80/100 меш (метан, оксид углерода, диоксид углерода в аргоне).
	-колонок	60±20	
	-крана-дозатора	80±10	
	-детектора	330 ±10	
	Тип газа-носителя	аргон (азот, гелий)	
	Расходы, см ³ /мин:		
-газ-носитель	25±5		
-водород	25±5		
-воздух	250±50		

*Допускается применение любых других хроматографических колонок, обеспечивающих требуемое разделение компонентов ГСО.

В.5.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Уровень флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала определяется после выхода комплекса на режим, указанный в таблице В.3, в соответствии с пунктом 10.1 для ПИД.

В.5.2 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования вводят в хроматограф ГСО (таблица В.2) в режиме, приведённом в таблице В.3.

Объем вводимой пробы от 0,5 до 2 см³.

Контрольная смесь вводится не менее пяти раз.

Предел детектирования рассчитывают по формулам (3) и (6) п. 10.2 настоящей методики, при этом значение коэффициента содержания углерода для оксида углерода принимают равным 0,43, а для диоксида углерода 0,27.

В.5.3 Определение коэффициента конверсии метанатора по оксиду углерода

Допускается определение коэффициента конверсии одновременно с определением предела детектирования.

Коэффициент конверсии оксида углерода определяется по формуле (В.1)

$$K_{\text{конв}} = (S_{\text{CO}} / S_{\text{CH}_4}) \cdot K_{\text{попр}}, \quad (\text{В.1})$$

где

$K_{\text{конв}}$ — коэффициент конверсии метанатора;

S_{CO} — площадь пика оксида углерода (CO);

S_{CH_4} — площадь пика метана (CH₄);

$K_{\text{попр}}$ — поправочный коэффициент;

Поправочный коэффициент рассчитывается по формуле (В.2)

$$K_{\text{попр}} = (C_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CO}}) / (C_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CH}_4}), \quad (\text{В.2})$$

где

C_{CH_4} — концентрация метана в ГСО, мг/м³;

C_{CO} — концентрация оксида углерода в ПГС, мг/м³;

M_{CH_4} — молярная масса метана, $M_{CH_4} = 16$;

M_{CO} — молярная масса оксида углерода, $M_{CO} = 28$;

Коэффициент конверсии метанатора по оксиду углерода должен быть не менее 93 %.

В.5.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала

Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) выходного сигнала определяют в соответствии с пунктом 10.4 в режиме, приведённом в таблице В.3.

В.6 Подтверждение метрологических характеристик средства измерения

Значение дрейфа нулевого сигнала не должно превышать значений, указанных в таблице 6.

Значения предела детектирования не должно превышать значений, указанных в таблице В.4.

Таблица В.4 – Дополнительные метрологические характеристики

Детектор	Определяемое вещество	Предел детектирования, г/с
ПИД с встроенным метанатором	CO	$4,0 \cdot 10^{-12}$
	CO ₂	$8,0 \cdot 10^{-12}$

Значения ОСКО выходного сигнала (времени выхода и площади контрольного вещества) не должны превышать значений, указанных в таблице В.5.

Таблица В.5 – Значения ОСКО времени выхода и площади

Детектор	ОСКО по времени удерживания, %	ОСКО по площади, %
ПИД с встроенным метанатором	1	1

В.7 Оформление результатов поверки

Результаты поверки оформляют согласно п. 11 настоящей МП.

(справочное)

Инструкция по приготовлению контрольных растворов

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

Диапазон содержания контрольного вещества – от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Относительная погрешность значения массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10%.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в разделе 5 настоящей методики.

Г.1 Процедура приготовления растворов

Растворы массовой концентрацией от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/см³ готовят объемно-весовым методом. Массовую концентрацию контрольного вещества определяют по формуле (Г.1)

$$C = \frac{m}{V}, \quad (\text{Г.1})$$

где

m – масса контрольного вещества, г;

V – объем приготовленного раствора, см³.

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

Температура окружающей среды при приготовлении контрольных растворов не должна изменяться более чем на 4 °С.

Требуемую для приготовления контрольного раствора массу контрольного вещества рассчитывают исходя из заданного в таблице 5 п 10.2 значения концентрации контрольного раствора.

В колбу вносят растворитель примерно на 1/3 объёма и взвешивают колбу с растворителем (определяют массу m_1 грамм). Результат взвешивания записывают с точностью до четвёртого десятичного знака.

В мерную колбу с растворителем вносят требуемое количество контрольного вещества и вновь взвешивают колбу m_2 .

Вычисляют массу контрольного вещества m , мг, по формуле (Г.2)

$$m = m_2 - m_1, \quad (\text{Г.2})$$

Растворителем доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают содержимое.

Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества по формуле Г.1.

Растворы с содержанием контрольного вещества от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ готовят объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного вещества C_n рассчитывают по формуле (Г.3)

$$C_n = \frac{C_{n-1} V_{n-1}}{V}, \quad (\text{Г.3})$$

где

n – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора концентрацией;

V_{n-1} – аликвотная доля раствора с массовой концентрацией C_{n-1} , мг/см³.

Перед каждым разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора V_{n-1} , исходя из заданного значения концентрации контрольного вещества C_n и концентрации разбавляемого раствора C_{n-1} .

В мерную колбу вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до метки и тщательно перемешивают.

Г.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 до 8 °С.

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