

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог

ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

В. А. Лапшинов

М.п. «15» мая 2025 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные SFGC-3000A

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-853-2025

1. Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные SFGC-3000A (далее – хроматографы), предназначенные для непрерывных автоматических измерений содержания компонентов в газовых смесях переменного состава.

1.2 Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографа перед вводом в эксплуатацию и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.3 При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (далее - ГЭТ 154-2019), что выполняется путём реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов утверждённого типа состава пропана ГСО 10540-2014, метана ГСО 11049-2018, сероводорода ГСО 10537-2014 и метилпаратиона ГСО 11056-2018, прослеживаемых к ГЭТ 154-2019, согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений (далее - СИ) содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утверждённой Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020.

1.4 Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямые и косвенные измерения поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

1.5 На основании письменного заявления владельца хроматографа в свободной форме, допускается проведение периодической поверки отдельных детекторов, с указанием в сведениях о поверке информации об объёме проведенной поверки в свидетельстве о поверке (в случае его оформления) и в сведениях, направляемых в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

2. Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	7
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	8
2.1 Контроль условий поверки	да	да	8.1
2.2 Подготовка к поверке средства измерений	да	да	8.2
2.3 Опробование средства измерений	да	да	8.3
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	9
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10
4.1 Определение предела детектирования	да	да	10.1

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первойчной	периодической	
4.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика)	да	да	10.2
4.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 часа непрерывной работы	да	да	10.3

3. Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

температура окружающей среды, °C

от +15 до +25;

атмосферное давление, кПа

от 84 до 106;

относительная влажность воздуха, %

от 20 до 80.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и имеющие навыки работы с хроматографом.

4.2 Для получения результатов измерений, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего (эксплуатирующего) хроматограф (под контролем поверителя).

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средство измерений: - температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 °C до + 25 °C с абсолютной погрешностью ± 0,5 °C; - атмосферного давления в диапазоне от 84 до 106 кПа, с абсолютной погрешностью: ±0,3 кПа - относительной влажности воздуха от 20 % до 80 % с погрешностью ± 2 %	Измеритель влажности и температуры ИВТМ-7, рег. № 71394-18
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Рабочие эталоны не ниже 2-го разряда – стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением не ниже 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Федерального агентства по	Государственные стандартные образцы (характеристики приведены в Приложении В)

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г.	Перечень рекомендуемых средств поверки
Вспомогательные средства:		
Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (с изм.1,2,3), сорт 1;		
Гелий, Марка А, по ТУ 0271-135-31323949-2005;		
Хроматографическая колонка в соответствии с Таблицей Б.1 Приложения Б;		
Ротаметр с местными показаниями стеклянный РМС модификации РМС-А-0,063ГУЗ-2, рег.№ 67050-17;		
Трубка фторопластовая по ТУ 6-05-2059-87;		
Вентиль точной регулировки ВТР-1-М160		
Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования безопасности, приведенные в Руководстве по эксплуатации.

6.2 При проведении поверки хроматограф должен быть надежно заземлен.

6.3 При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением.

7. Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре проверяют:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на процесс поверки хроматографа;
- правильность установки хроматографа;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно эксплуатационной документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- возможность идентификации средства измерений по маркировке;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

7.2 Результат внешнего осмотра считается положительным, если хроматограф соответствует требованиям, перечисленным в п. 7.1. Если перечисленные требования не выполняются, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

8. Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Контроль условий поверки:

8.1.1 В помещении, где будет проходить поверка средств измерений, необходимо провести контроль условий окружающей среды – определить температуру, атмосферное давление и влажность окружающей среды.

8.1.2 Результаты контроля условий окружающей среды отображают в рабочих записях и в протоколе поверки.

8.2 Подготовка к поверке средства измерений

8.2.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции.

- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;

- убедиться, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации;
- убедиться, что выполнены мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- убедиться, что поверочные газовые смеси выдержаны при температуре поверки не менее 24 ч.;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

8.3 Опробование средства измерений

8.3.1 Включают хроматограф, дожидаются выхода на рабочий режим (все подключения и задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией). Условия режима хроматографирования при поверке приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

8.3.2 Результат опробования хроматографа считается положительным, если отсутствует информация о неисправностях и хроматограф вышел на рабочий режим. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия программного обеспечения (далее – ПО) выполняют следующие операции.

Для проверки идентификационных данных ПО хроматографа нажимают на верхней панели на значок . В открывшемся меню будет указана версия ПО. Наименование ПО указано в верхнем левом углу главного меню.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование	NovaVIEW
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	0.1.9
Цифровой идентификатор ПО	-

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО считается положительным, если номер версии ПО хроматографа не ниже указанного в таблице 3. Если это условие не выполняется, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

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

10.1. Определение предела детектирования

10.1.1. Проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут. Определяют уровень шума нулевого сигнала на зарегистрированной хроматограмме, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают. Принимают значение уровня шума равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. Условия режима хроматографирования при поверке приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

10.1.2. При введении газовой пробы для определения предела детектирования источники ГСО подключают к хроматографу. При запуске анализа осуществляется автоматический отбор пробы.

10.1.3. При введении жидкой пробы для определения предела детектирования вручную микрошприцем или с помощью автоинжектора в хроматограф вводят контрольный раствор, приготовленный по Приложению Г.

10.1.4. Регистрируют и обрабатывают хроматограммы при помощи ПО.

10.1.5. Определяют площадь пика контрольного вещества (далее — S), выраженную в соответствующих для каждого детектора единицах (мкВ·с, пА·с).

10.1.6. Пределы детектирования вычисляют по формулам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Формулы для вычисления предела детектирования

Тип детектора	Формула	Размерность	Номер формулы
ДТП, мДТП	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S \cdot Q}$	г/см ³	(1)
ПИД, ПФД, ПЭД	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S}$	г/с	(2)

где C_{min} – предел детектирования, г/см³ (г/с);

Δ_x - уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика) зафиксированный в соответствии с требованиями п.10.1.1, мкВ (А).

G - масса введенного контрольного вещества, г;

Q - объемный расход газа-носителя, см³/с;

S - площадь пика, мкВ·с (пА·с).

10.1.7. Определение массы контрольного компонента при введении газовой пробы

Для детекторов ДТП, ПИД, ПЭД массу контрольного компонента определяют по формуле (3):

$$G = V_r \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273) \cdot K_D}, \quad (3)$$

для детектора ПФД по формуле (4):

$$G = V_r \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273) \cdot K_D} \cdot K_S, \quad (4)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

V_r – объем газовой пробы согласно эксплуатационной документации, см³;

P – атмосферное давление, Па;

M – молярная масса компонента, г/моль. Для пропана $M = 44,097$ г/моль, для сероводорода $M = 34,082$ г/моль, для метана $M = 16,04$ г/моль;

C_r – молярная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \cdot 10^6$ Па·см³/(моль·К);

t – температура окружающей среды, °C;

K_S – коэффициент, учитывающий содержание серы в контролльном веществе, вычисляемый по формуле (5):

$$K_S = \frac{32,065 \cdot n_s}{M}, \quad (5)$$

где: 32,065 – относительная атомная масса серы, г/моль;

n_s – количество атомов серы в контролльном веществе;

M – молярная масса компонента, г/моль;

K_D – коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока), рассчитывающийся по формуле (6):

$$K_D = 1 + \frac{V_c}{V_k}, \quad (6)$$

где V_c – расход газа-носителя по линии сброса пробы, см³/мин;

V_k – расход газа-носителя через колонку, см³/мин.

В остальных случаях $K_d = 1$.

10.1.8. Определение массы контрольного компонента при введении жидкой пробы.

Масса контрольного компонента G , г/см³, определяется по формуле (7):

$$G = \frac{C_k \cdot V \cdot K}{K_d}, \quad (7)$$

где: C_k – массовая концентрация контрольного вещества в контрольном растворе, г/см³;

V – объем введенной контрольной смеси, см³;

K – коэффициент, учитывающий содержание фосфора, азота и серы в метафосе, равный соответственно 0,118; 0,053; и 0,122. В остальных случаях коэффициент принимают равным единице;

K_d – коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока), рассчитывающийся по формуле (6).

10.1.9. Результат определения предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования C_{min} для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.2. Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика)

10.2.1. Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) следует проводить после выхода хроматографа на режим.

10.2.2. Аналогично п.п. 10.1.2, 10.1.3 запускают пробу в хроматограф. Делают не менее 5 (от 5 до 10) параллельных измерений. Регистрируют хроматограммы.

10.2.3. Фиксируют площадь пика контрольного компонента (далее – S_i).

10.2.4. При этом недостоверные результаты измерений, которые оценивают как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения», п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.2.5. Рассчитывают относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала (площади пика), S_s , %, по формуле (8):

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

где S_i – площадь пика i -го измерения;

n – число полученных результатов измерений;

\bar{S} – среднеарифметическое значение площади пика, мкВ·с (пА·с).

10.2.6. Результат операции поверки считают положительным, если полученное значение относительного СКО для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в Таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

П р и м е ч а н и е – Допускается определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала совмещать с определением предела детектирования по п. 10.1.

10.3. Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 часа непрерывной работы

Внимание! Необходимо убедиться, что запаса газа-носителя будет достаточно для работы хроматографа в течение не менее 24 часов.

10.3.1. После проведения операций по п.п. 10.1, 10.2 через 24 ч работы хроматографа повторяют измерения не менее двух раз, фиксируют значения выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала.

10.3.2. Относительное изменение выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (9):

$$\delta = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (9)$$

где \bar{X}_i – среднее арифметическое значение параметров выходного сигнала в начальный момент времени;

\bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала через 24 часа.

10.3.3. Результат определения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 часа непрерывной работы считается положительным, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 часа непрерывной работы для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению.

11. Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений.

11.2 Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком, установленным действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

11.3 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений, заверяемой подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки.

11.4 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, отрицательные результаты поверки оформляют извещением о непригодности к применению средства измерений по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

Ведущий инженер по метрологии
ЛОЕИ ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

Г.С. Володарская

Инженер по метрологии
ЛОЕИ ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

О.Н. Бегутова

Приложение А
(обязательное)

Метрологические характеристики хроматографов

Таблица А.1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования (обнаружения), не более:	
– ДТП, мДТП, г/см ³ (пропан)	$2 \cdot 10^{-4}$
– ПИД, г/с (метан)	$2 \cdot 10^{-6}$
– ПФД, г/с (по сере в сероводороде)	$2 \cdot 10^{-3}$
– ПФД, г/с (по фосфору в метилпаратионе)	$2 \cdot 10^{-4}$
– ПЭД, г/с (метан)	$5 \cdot 10^{-8}$
Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения (СКО) выходных сигналов (по площади пика), %	2
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 ч непрерывной работы, %	± 3

Приложение Б
(обязательное)

Хроматографические условия для проведения поверки

Таблица Б.1 - Хроматографические условия для проведения поверки

Наименование характеристики	Значение			
	ДТП, мДТП	ПИД	ПФД	ПЭД
Насадочная колонка	(от 2 до 4) м × (от 1 до 4) мм OV-1, OV-101, SE-52, SE-54, Molsieve WAX		Molsieve или пористые полимеры	
Капиллярная колонка	(от 10 до 100) м × (от 0,18 до 0,53) мм × (от 0,1 до 5) мкм Rtx-1, Rtx-5, Rtx-624/1301, WAX, PLOT			
Температура термостата колонок, °C ¹⁾	Изотерма от 40 до 150	Изотерма от 40 до 200		Изотерма от 40 до 200
Температура инжектора, °C ¹⁾	250			
Температура детектора, °C ¹⁾	от 100 до 150	от 250 до 300		250
Расход газоносителя, см ³ /мин	на насадочной колонке	от 20 до 40		
	на капиллярной колонке	от 0,5 до 2		от 0,5 до 5
Контрольный компонент	пропан	метан	сероводород/метилпаратион	метан

1) Режим хроматографирования является рекомендуемым и при поверке температуру термостата, детектора и инжектора подбирают так, чтобы время выхода целевого пика не превышало 10-15 минут.

Примечание – Газ-носитель может быть гелий, азот, аргон или водород в зависимости от практики лаборатории, требований рабочих МВИ и инструкций на хроматографы

Приложение В
(обязательное)

Государственные стандартные образцы, используемые при поверке

Таблица В.1 – Государственные стандартные образцы, используемые при поверке

ГСО	Наименование ГСО	Детектор	Контрольное вещество	Диапазон содержания компонента
ГСО 10540-2014	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1)	ДТП, мДТП,	Пропан	от 0,3 % до 1,0 %
ГСО 11049-2018	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси в воздухе (Air-МГПЗ-1)	ПИД, ПЭД	Метан	
ГСО 10537-2014	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-1)	ПФД	Сероводород	от 30 до 80 млн^{-1}
ГСО 11056-2018	Стандартный образец состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане		Метилпаратион	

**Приложение Г
(обязательное)**

Процедура приготовления контрольного раствора метилпаратиона

Г.1 Контрольный раствор метилпаратиона концентрацией от 2 до 3 мг/дм³ готовят в соответствии с данной процедурой.

Г.1.1 Для приготовления контрольного раствора используют средства измерений, реактивы и материалы, указанные в таблице 2.

Г.1.2 При приготовлении контрольного раствора необходимо минимизировать его контакт с воздухом, чтобы избежать изменения концентрации из-за улетучивания веществ.

Г.2 Приготовление контрольных растворов.

Г.2.1 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией паратион-метила от 2,0 мг/дм³ до 3,0 мг/дм³ в гексане

При содержании в ГСО паратион-метила 10 мг/см³ контрольный раствор готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят 1 см³ ГСО паратион-метила в гексане, растворяют в гексане и доводят объем раствора в колбе до метки тем же растворителем, закрывают крышкой и тщательно перемешивают. Контрольный раствор используют свежеприготовленным.

Примечание – При использовании ГСО с содержанием паратион-метила, отличным от указанного выше, контрольные растворы готовят аналогично, учитывая разницу в концентрациях при разведении.

Г.2.2 Расчет абсолютной погрешности приготовления контрольного раствора

Абсолютную погрешность приготовления контрольных растворов рассчитывают по формуле Г.1:

$$\Delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2} \quad (\Gamma.1)$$

$$\delta_1 = (\Delta V_k / V_k) \cdot 100 \quad (\Gamma.2)$$

где ΔV_k – погрешность измерений объема мерной колбы (берется в соответствии с ГОСТ 1770-74);

V_k - объем мерной колбы, см³;

δ_1 – погрешность мерной колбы, рассчитанная по формуле (Г.2);

δ_2 – границы относительной погрешности аттестованного значения стандартного образца, взятые из паспорта, %;

δ_3 – погрешность пипетки, %.