

СОГЛАСОВАНО

Директор

ФБУ «Марийский ЦСМ»

А.В. Сазонов

«12» августа 2025 г.

М.п.



**«ГСИ. Хроматографы аналитические газовые  
Кристаллюкс-4000МЕД. Методика поверки»  
МКУБ.415338.032-01МП**

г. Йошкар-Ола  
2025 г.

## 1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы аналитические газовые Кристаллюкс-4000МЕД, выпускаемые по МКУБ.415338.032ТУ (далее – хроматографы), используемые в качестве рабочих средств измерений в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г., и Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 3158 от 28.12.2024 г.

При поверке обеспечивается прослеживаемость хроматографов к ГЭТ 154-2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г., и ГЭТ 208-2024 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 3158 от 28.12.2024 г.

При периодической поверке допускается проводить поверку отдельных измерительных каналов (с меньшим количеством детекторов, чем указано в комплектности) на основании письменного заявления владельца хроматографа.

При определении метрологических характеристик поверяемого хроматографа используется метод прямых измерений.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в Приложении А настоящей методики.

## 2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

При проведении первичной и периодической поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операции поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	Да	Да	7
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании)	Да	Да	8.1

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операции поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Подготовка к поверке (при подготовке к поверке и опробовании)	Да	Да	8.2
Опробование (при подготовке к поверке и опробовании):			8.3
- определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	Да	Да <sup>1)</sup>	8.3.1
- определение дрейфа нулевого сигнала	Да	Да <sup>1)</sup>	8.3.2
- определение предела детектирования	Да	Да <sup>1)</sup>	8.3.3
- определение соотношения сигнал/шум МСД	Да	Да <sup>1)</sup>	8.3.4
Проверка программного обеспечения	Да	Да	9
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям			10
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	Да	Да <sup>1)</sup>	10.1
- определение изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа	Нет	Да	10.2
- определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	Нет	Да <sup>2)</sup>	10.3
<sup>1)</sup> При отсутствии НД на методику измерений.			
<sup>2)</sup> При наличии НД на методику измерений.			

Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, поверка прекращается и хроматографы признают не прошедшими поверку.

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающей среды ( $20 \pm 5$ ) °С;
- относительная влажность не более 80 %;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа
- напряжение переменного тока ( $230 \pm 23$ ) В;
- частота переменного тока ( $50,0 \pm 0,4$ ) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, выбросы и кратковременные пропадания напряжения сети, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник юридического лица или индивидуального предпринимателя, аккредитованного на право выполнения работ по поверке средств измерений, проводящий поверку в порядке, установленном действующими нормативными документами в области обеспечения единства измерений.

4.2 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на поверяемый хроматограф.

4.3 Для получения данных, необходимых для проведения поверки, допускается участие в поверке оператора, эксплуатирующего хроматограф, под контролем поверителя.

### 5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства поверки, 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
п. 8.1 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании)	Средства измерений температуры окружающей среды, относительной влажности воздуха, атмосферного давления Диапазон измерений: - температуры воздуха от минус 10 до плюс 60 °С, - относительной влажности от 0 до 100 %; - атмосферного давления от 300 до 1200 гПа Предел допускаемой абсолютной погрешности измерений: - температуры воздуха $\pm 0,4$ °С; - относительной влажности $\pm 3$ %;	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13)

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	<p>- атмосферного давления <math>\pm 5</math> гПа</p> <p>Средства измерений напряжения и частоты питающей сети            Диапазоны измерений:            - напряжения до 400 В            - частоты до 51,2 Гц            Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений:            - напряжения <math>\pm (0,01 \cdot U + 0,3 \text{ В})</math>,            - частоты <math>\pm (0,001 \cdot F + 0,01 \text{ Гц})</math></p>	Мультиметр цифровой Testo 760-1, (рег. № 65373-16)
п. 8.2 Подготовка к поверке (при подготовке к поверке и опробовании)	<p>Весы лабораторные            Наибольший предел взвешивания 220 г.            КТ специальный (I)</p> <p>Колбы мерные            Номинальная вместимость от 5 до 2000 см<sup>3</sup>            Пределы допускаемой абсолютной погрешности <math>\pm (0,05-1,20) \text{ см}^3</math></p> <p>Пипетки градуированные            Номинальная вместимость от 1 до 25 см<sup>3</sup>            Класс точности 2</p> <p>Гептан            Массовая доля основного вещества не менее 99,85 %</p> <p>Октан            Массовая доля основного вещества не менее 99,3 %</p> <p>Изооктан            Массовая доля основного вещества не менее 99,5 %</p> <p>Колонки газохроматографические            Длина от 1 до 3 м, внутренний диаметр от 2 до 3 мм</p> <p>Колонки капиллярные            (5 % фенил-, 95 % диметилполисилоксан)            30 м <math>\times</math> 0,25 мм <math>\times</math> 0,25 мкм</p>	<p>Весы лабораторные электронные LE (рег. № 28158-07)</p> <p>Колбы исполнений 1, 2, 2а (рег. № 25280-08)</p> <p>Пипетки градуированные тип 1 (рег. № 55939-13)</p> <p>Гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828-83</p> <p>Октан по ТУ 6-09-921-76</p> <p>Изооктан по ТУ 6-09-921-76</p> <p>Колонки газохроматографические (стеклянные или металлические)</p> <p>Колонки капиллярные типа ZB-5ms</p>
п. 8.3 Опробование (при подготовке к поверке и опробовании)	Шприцы для хроматографии Объем дозирования $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ Предел допускаемого СКО случайной составляющей относительной погреш-	Шприц Hamilton (рег. № 63779-16)

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям	ности 2 %	
	Шприцы для хроматографии Диапазон объема дозирования от 0,2 до 5,0 см <sup>3</sup> Предел допускаемого СКО случайной составляющей относительной погрешности 1 %	Шприц Hamilton (рег. № 63779-16)
	Рабочий эталон в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г. - СО состава искусственной газовой смеси в азоте Диапазон молярной доли пропана от 0,19 % до 3,3 % Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности (при коэффициенте охвата k=2) от 1,5 % до 2,0 %	ГСО 10506-2014
	Рабочий эталон в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020 г. - СО состава искусственной газовой смеси в гелии Диапазон молярной доли пропана от 0,19 до 3,3 % Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности (при коэффициенте охвата k=2) от 1,5 % до 2,0 %	ГСО 10510-2014
	Рабочий эталон в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 3158 от 28.12.2024 г. - СО состава пестицида гексахлорбензола Массовая доля гексахлорбензола от 98,0 до 100,0 %	ГСО 9106-2008

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm 0,5 \%$ (при $P = 0,95$ )	
	Рабочий эталон в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 3158 от 28.12.2024 г. - СО массовой концентрации гептана в нонане Массовая концентрация гептана в нонане от 0,90 до 1,10 % Границы допускаемых значений абсолютной погрешности $\pm 0,05 \%$ (при $P = 0,95$ )	ГСО 10956-2017
	Азот особой чистоты Объемная доля основного вещества не менее 99,999 %	Азот особой чистоты 1 сорт по ГОСТ 9293-74
	Гелий газообразный Объемная доля основного вещества не менее 99,995 %	Гелий газообразный, марка А по ТУ 0271-135-31323949-2005
	Гелий газообразный Объемная доля основного вещества не менее 99,9999 %	Гелий газообразный высокой чистоты, марка 6,0 по ТУ 0271-001-45905715-2016
	Водород технический Объемная доля основного вещества не менее 99,99 %	Водород технический, марка А по ГОСТ 3022-80
	Воздух Класс загрязненности I	Воздух по ГОСТ 17433-80

5.2 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 2.

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

5.3 При наличии нормативной документации на методику измерений, колонки, используемые при поверке, должны соответствовать требованиям, указанным в методике измерений.

## **6 ТРЕБОВАНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ**

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования разделов 5 «Техника безопасности» и 6 «Меры предосторожности при обращении с хроматографом» руководства по эксплуатации.

6.2 При проведении анализов с использованием горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

## **7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР**

При проведении внешнего осмотра устанавливают соответствие хроматографа комплекту поставки, а также проверяют четкость маркировки, исправность механизмов и крепежных деталей, отсутствие механических повреждений корпуса, крышек, лицевых панелей, регулировочных и соединительных элементов и устройств, затрудняющих работу или поверку хроматографа.

Внешний вид хроматографа, место и способ нанесения заводского номера, знака утверждения типа, способ и место пломбирования должны соответствовать описанию и изображению, приведенному в описании типа.

Хроматографы, не соответствующие вышеуказанным требованиям, к дальнейшей поверке не допускают.

## **8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ**

### **8.1 Контроль условий поверки**

Проводят контроль условий поверки на соответствие требованиям, указанным в разделе 3. Используют средства поверки, указанные в таблице 2. Средства поверки готовят согласно требованиям их эксплуатационной документации. Измеренные значения не должны превышать значений, указанных в разделе 3 методики поверки, в противном случае поверка не проводится.

### **8.2 Подготовка к поверке**

Перед проведением поверки хроматограф (при необходимости) подвергают техническому обслуживанию и проверке на герметичность согласно руководству по эксплуатации. После технического обслуживания хроматограф выдерживается при максимальных режимах работы не менее 8 ч.

Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

– подготовлены соответствующие контрольные растворы. Инструкция по приготовлению контрольных растворов приведена в Приложении Б;

– подготовлены хроматографические колонки в соответствии с руководством по эксплуатации или НД на методику измерений.

### **8.3 Опробование**

#### **8.3.1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала**

Порядок включения, задание режимов и соответствующие переключения органов управления хроматографа проводят в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации.

Хроматограф включают и после стабилизации режима работы определяют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования.

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала проводят с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям эксплуатационной документации.

Хроматограф включают в сеть и устанавливают режим поверки в соответствии с таблицей 3.

Подключение колонок, включение хроматографа, задание режимов выполняют согласно требованиям руководства по эксплуатации.

Таблица 3 – Значение параметров

Наименование параметров режима хроматографа	Значение параметра для детектора	
	ПИД, ПИД-ПЧ	ДТП
Температура испарителя, °С	150	60
Температура колонки, °С	60	60
Температура детектора, °С	150	60
Тип газа-носителя	Азот/Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30	20
Расход газа на поддув, см <sup>3</sup> /мин	-	20*
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30	-
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	250	-
Примечание - Режим анализа (температуру колонки, детектора, расход газа-носителя, водорода, воздуха и др.) подбирается оптимальным для данного типа детектора по максимальному соотношению сигнал/шум.		
* Расход через сравнительную камеру ДТП.		

Через 2 часа (время выхода на режим) после задания соответствующего режима в течение не менее 10 минут для каждого детектора проводят запись шумов на хроматограмму (допускается задавать фильтрацию 1 Гц).

Уровень флуктуационных шумов и предел детектирования ДТП определяют при токе (75 ± 10) мА (газ-носитель гелий).

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ<sub>х</sub>' , А (ПИД, ПИД-ПЧ), и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ<sub>х</sub>' , В (ДТП), определяют по формуле

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

где Δ<sub>х</sub> – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса) не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора (колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитывают), В;

*K<sub>np</sub>* – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала:

- для ПИД, ПИД-ПЧ  $K_{np} = 4 \cdot 10^9$  В/А;
- для ДТП  $K_{np} = 500$  В/В.

Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений:

- ПИД  $2,0 \cdot 10^{-14}$  А;
- ПИД-ПЧ  $1,0 \cdot 10^{-14}$  А;
- ДТП  $1,0 \cdot 10^{-7}$  В.

8.3.2 Определение дрейфа нулевого сигнала

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

Дрейф нулевого сигнала  $\Delta'_y$  определяют следующим образом.

В течение 1 часа регистрируют хроматограмму без ввода пробы. Допускается измерение в течении 30 минут с последующим умножением полученного значения на два.

Значение дрейфа нулевого сигнала ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП определяют по формуле

$$\Delta'_y = \frac{\Delta_y}{K_{np}}, \quad (2)$$

где  $\Delta_y$  – смещение уровня нулевого сигнала, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, В.

Полученные значения дрейфа нулевого сигнала детекторов не должны превышать значений:

ПИД, ПИД-ПЧ	$4 \cdot 10^{-13}$ А/ч;
ДТП	$1 \cdot 10^{-5}$ В/ч.

Допускается совмещать определение дрейфа нулевого сигнала с определением уровня флуктуационных шумов детектора.

Если уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала детектора не соответствуют требуемым значениям, поверка прекращается.

8.3.3 Определение предела детектирования

Предел детектирования хроматографа определяют с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям эксплуатационной документации. На неиспользуемые детекторы устанавливают заглушки. Задают режим поверки в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 – Значения параметров и контрольные образцы

Наименование параметров режима хроматографа	Значение параметра для детектора	
	ПИД, ПИД-ПЧ	ДТП
Температура испарителя, °С	150	60
Температура колонки, °С	60	60
Температура детектора, °С	150	60
Тип газа-носителя	Азот/Гелий*	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30	20
Расход газа на поддув, см <sup>3</sup> /мин	-	20**
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30	-
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	250	-
Контрольное вещество/растворитель	C <sub>7</sub> /C <sub>8</sub>	C <sub>7</sub> /C <sub>8</sub>
Концентрация контрольного вещества (C <sub>n</sub> )	$1 \cdot 10^{-3}$ г/см <sup>3</sup>	$1 \cdot 10^{-3}$ г/см <sup>3</sup>
Примечание - Режим анализа (температуру колонки, детектора, расход газа-носителя, водорода, воздуха и др.) подбирается оптимальным для данного типа детектора по максимальному соотношению сигнал/шум.		
* Определение предела детектирования ПИД-ПЧ проводится с использованием азота в качестве газа-носителя		
** Расход через сравнительную камеру ДТП.		

Контрольные смеси готовят в соответствии с указаниями Приложения Б.

Допускается определять предел детектирования ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП по смеси пропана или метана в гелии (азоте) с объемной долей пропана (метана) от 0,19 до 3,3 % или по смеси гептана в нонане.

Через 2 часа после задания режима вводят в хроматограф пять или более раз контрольную смесь, соответствующую проверяемому детектору. Ввод смеси выполняют, сохраняя объем пробы, темп ввода, время нахождения иглы в испарителе и др. Жидкие пробы вводят при помощи микрошприца, газовые – при помощи крана-дозатора или газоплотного шприца. При наличии в составе хроматографа автоматического дозатора, ввод пробы осуществляют с его помощью. Объем вводимой жидкой пробы составляет от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>, объем газовой пробы составляет от 0,125 до 5,000 см<sup>3</sup>.

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

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{S}, \quad (3)$$

для ДТП – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x G}{S V_{zh}}, \quad (4)$$

где  $G$  – масса контрольного вещества, г;

$\bar{S}$  – среднее арифметическое значение площади пика, В·с или А·с;

$V_{zh}$  – расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/с.

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

$$G_{ж} = V_{ж} C_n K, \quad (5)$$

где  $V_{ж}$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;

$C_n$  – концентрация контрольного вещества, г/см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент, учитывающий содержание углерода в углеводородах при поверке ПИД, ПИД-ПЧ:

- для ПИД, ПИД-ПЧ (контрольная смесь гептан в октане, нонане)  $K=0,84$ ;
- для ПИД, ПИД-ПЧ (контрольная смесь пропан в гелии или азоте)  $K=0,82$ ;
- для ПИД, ПИД-ПЧ (контрольная смесь метан в гелии или азоте)  $K=0,75$

В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

При использовании газовой пробы массу контрольного вещества  $G_z$  определяют по формуле

$$G_z = V_z \frac{0,01P M C_z}{R(t + 273)} K \quad (6)$$

где  $V_z$  – объем газовой пробы, мл;

$P$  – атмосферное давление, Па;

$M$  – молекулярная масса. Для пропана  $M = 44$  г/моль,  
для метана  $M = 16$  г/моль,

$C_z$  – объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

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

$t$  – температура окружающей среды, °С.

Допускается проводить определение флуктуационных шумов, дрейфа нулевого сигнала, предела детектирования и относительного СКО при установленной капиллярной колонке.

Обратите внимание на то, что объем вводимой в колонку пробы (масса контрольного компонента) будет в  $1 + \frac{V_{cb}}{V_{кк}}$  раз меньше объема пробы (массы компонента), вводимого компонента.

Предел детектирования рассчитывается с учетом коэффициента деления пробы (отношение расхода сброса пробы к расходу газа через колонку).

$$G = \frac{G_n}{1 + \frac{V_{cb}}{V_{кк}}} \quad (7)$$

где  $G$  – масса (объем) контрольного вещества с учетом коэффициента деления пробы, г (мл);

$G_n$  – масса (объем) контрольного вещества, вводимого в испаритель, г (мл);

$V_{cb}$  – расход газа-носителя на сброс пробы, мл/мин;

$V_{кк}$  – расход газа-носителя через капиллярную колонку, мл/мин.

Полученные значения предела детектирования должны быть не более:

ПИД	$2,0 \cdot 10^{-12}$ г/с по углероду в углеводородах (гептане, пропане и др.);
ПИД-ПЧ	$9,0 \cdot 10^{-13}$ г/с по углероду в углеводородах (гептане, пропане и др.);
ДТП	$8,0 \cdot 10^{-10}$ г/мл по углеводородам.

Если значение предела детектирования детектора не соответствует требуемым значениям, поверка прекращается.

#### 8.3.4 Определение соотношения сигнал/шум МСД

Определение соотношения сигнал/шум МСД проводится не менее чем после 8 часов после включения и проведения автоматической настройки МСД. Перед проведением измерений необходимо провести кондиционирование капиллярной колонки в соответствии с инструкцией по эксплуатации МСД. Сбор данных для расчета соотношения сигнал/шум проводят в ходе последовательных вводов контрольного раствора. Число вводов контрольного раствора должно быть не менее 5. Перед началом введения контрольного раствора проводят автоматическую настройку МСД. При регистрации сигнала МСД используют режим сбора данных по выбранным ионам. Соотношение сигнал/шум определяют с помощью системы обработки данных при режимах согласно таблице 5 с капиллярной колонкой типа ZB-5ms (5% фенилметилсиликон) длиной (25-30) м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки фазы 0,25 мкм, при вводе  $0,001 \text{ см}^3$  гексахлорбензола в изооктане с массовой концентрацией  $1 \cdot 10^{-5} \text{ мг/см}^3$ . Для МСД используют газ-носитель гелий газообразный, марка 6.0.

Таблица 5 – Значения параметров для МСД

Наименование параметра	Значение
Температура испарителя	250 – 300 °С
Температура термостата колонки в режиме программирования	50 °С выдержка 1мин нагрев со скоростью от 10 до 30 °С в минуту в диапазоне от 50 до 250 °С
Температура интерфейса хроматограф - МСД	250 °С
Температура ионного источника МСД	230 °С
Расход газа-носителя (гелия марки 6.0) через колонку	1 мл/мин
Режим ввода пробы	«без деления потока»
Режим ионизации	«электронный удар»
Интервал сканирования	от 50 до 300 а.е.м.
Ток эмиссии	100 мкА
Производительность турбомолекулярного насоса, не менее	70 дм <sup>3</sup> /с

Значение отношения сигнал/шум для МСД в режиме «SNR(RMS)» должно быть не менее 1500:1 по m/z 283,8 (284).

Если значение соотношения сигнал/шум МСД не соответствует требуемым значениям, проверка прекращается.

## 9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Идентифицируют используемое программное обеспечение по хэш-коду метрологически значимых файлов, рассчитанному по алгоритму MD-5. MD-5 код (хэш-код) должен соответствовать значению, указанному в таблице 6.

Таблица 6 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование программного обеспечения	NetChromProc.dll
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	1.2.1.1
Цифровой идентификатор программного обеспечения	da232b2b979bb908fab85b6925117688
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора программного обеспечения	MD-5

Для проверки номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения (для ОС Windows) необходимо перейти в каталог установки программного обеспечения «NetChrom», открыть свойства файла NetChromProc.dll и перейти во вкладку «Подробно». Нужное значение находится в строке «Версия файла».

Для проверки цифрового идентификатора программного обеспечения (хэш-кода) необходимо в ПО «NetChrom» открыть меню «Сервис», выбрать пункт «Проверка модуля». Появится окно с рассчитанным хэш-кодом.

Результаты проверки программного обеспечения считаются положительными, если номер версии и идентификатор программного обеспечения соответствуют указанным в таблице 6.

Если номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения и цифровой идентификатор программного обеспечения (хэш-код) не соответствуют данным, указанным в таблице 6, проверка прекращается.

## 10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ ХРОМАТОГРАФА МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала хроматографа определяют с помощью программы «NetChrom», согласно требованиям руководства по эксплуатации. Допускается одновременно выполнять с определением предела детектирования. Задают режим поверки в соответствии с таблицами 3-5.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания  $t$  и площади пика  $S$ .

Через 2 ч после задания режима вводят в хроматограф пять или более раз контрольную смесь, соответствующую поверяемому детектору. Определяют значения выходного сигнала  $(t_i, S_i)$ , находят их средние арифметические значения  $(\bar{t}, \bar{S})$ .

Значение относительного СКО  $\sigma_t, \sigma_s, \%$ , определяют по формулам

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (9)$$

где  $n$  – число результатов измерений, полученное после исключения выбросов (по ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002).

Все вычисления проводятся с помощью программного обеспечения.

Полученные значения относительного СКО должны быть не более указанных в таблице 7.

Таблица 7 – Относительное СКО выходного сигнала хроматографа

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (площадь пика) при ручном вводе пробы должны быть не более:	
ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП	2 %
МСД	5 %
Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (время удерживания пика) при ручном вводе пробы должны быть не более:	
ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП, МСД	2 %
Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (площадь пика) при автоматическом вводе жидких проб должны быть не более:	
ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП	1 %
МСД	4 %
Полученные значения относительного СКО выходного сигнала хроматографа (время удерживания пика) при автоматическом вводе жидких проб должны быть не более:	
ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП	0,1 %
МСД	0,4 %

Хроматографы, значение относительного СКО выходного сигнала которых не соответствует вышеуказанным требованиям, к дальнейшей поверке не допускают.

10.2 Определение относительного изменения выходного сигнала хроматографа за 8 ч непрерывной работы при фиксированной концентрации контрольного вещества определяют следующим образом. Проводят операции по п. 10.1 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала –  $\bar{X}(\bar{t}, \bar{S})$ . Через 8 часов непрерывной работы снова проводят измерения по п. 10.1 и определяют средние арифметические значения параметров  $\bar{X}_t(\bar{t}_t, \bar{S}_t)$ .

Относительное изменение параметров выходного сигнала (времени удерживания и площади пика)  $\delta_t$ , %, за 8 ч непрерывной работы определяют по формуле

$$\delta_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}}{\bar{X}} 100, \quad (10)$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала,  $\delta_t$ , должны быть не более:

ПИД, ПИД-ПЧ, ДТП, МСД ± 5 %.

10.3 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в НД на методики измерений.

Определение показателей точности результатов измерений проводят в условиях и на образцах для контроля, указанных в НД на методики измерений.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Сведения о результатах поверки хроматографов в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений РФ передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.2 Положительные результаты первичной поверки хроматографа оформляют записью в руководстве по эксплуатации, удостоверенной подписью и клеймом поверителя.

11.3 При положительных результатах поверки дополнительно по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего его на поверку, выдается свидетельство о поверке на бумажном носителе. Знак поверки в виде оттиска клейма и (или) наклейки наносится на свидетельство о поверке.

11.4 При отрицательных результатах поверки дополнительно по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего его на поверку, выдается извещение о непригодности к применению.

11.5 При проведении периодической поверки отдельных измерительных каналов из состава средства измерений (меньшего количества детекторов, чем указано в комплектности) информация об объеме проведенной поверки передается в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.6 Протоколы поверки оформляются в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводившей поверку. Рекомендуемый образец протокола поверки приведен в Приложении В.

## **Перечень принятых сокращений**

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПИД-ПЧ – пламенно-ионизационный детектор с повышенной чувствительностью;

ДТП – детектор по теплопроводности;

МСД – масс-спектрометрический детектор;

СИ – средства измерений;

СО – стандартный образец;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

НД – нормативный документ;

ТУ – технические условия;

РФ – Российская Федерация

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(обязательное)**

**Метрологические требования к хроматографам аналитическим газовым**  
**Кристаллюкс-4000МЕД, подтверждаемые в результате поверки**

Таблица А.1 – Метрологические требования

Наименование характеристики	Значение
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора, А, не более ПВД ПВД-ПЧ	$2,0 \cdot 10^{-14}$ $1,0 \cdot 10^{-14}$
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора, В, не более ДТП	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Дрейф нулевого сигнала детектора, А/ч, не более ПВД, ПВД-ПЧ	$4,0 \cdot 10^{-13}$
Дрейф нулевого сигнала детектора, В/ч, не более ДТП	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Предел детектирования, г/мл, не более ДТП по углеводородам	$8,0 \cdot 10^{-10}$
Предел детектирования, г/с, не более ПВД по углероду в углеводородах (гептане, пропане и др.) ПВД-ПЧ по углероду в углеводородах (гептане, пропане и др.)	$2,0 \cdot 10^{-12}$ $9,0 \cdot 10^{-13}$
Отношение сигнал/шум МСД по гексахлорбензолу, не менее МСД	1500:1
Относительное СКО выходного сигнала хроматографа (время удерживания пика) при ручном вводе пробы, %, не более ПВД, ПВД-ПЧ, ДТП, МСД	2
Относительное СКО выходного сигнала хроматографа (время удерживания пика) при автоматическом вводе жидких проб, %, не более ПВД, ПВД-ПЧ, ДТП МСД	0,1 0,4
Относительное СКО выходного сигнала хроматографа (площадь пика) при ручном вводе пробы, %, не более ПВД, ПВД-ПЧ, ДТП МСД	2 5
Относительное СКО выходного сигнала хроматографа (площадь пика) при автоматическом вводе жидких проб, %, не более ПВД, ПВД-ПЧ, ДТП МСД	1 4

Наименование характеристики	Значение
Относительное изменение выходного сигнала хроматографа (площадь и время удерживания пиков) за 8 ч непрерывной работы при фиксированной концентрации контрольного вещества, %, не более ПВД, ПВД-ПЧ, ДТД, МСД	± 5

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
**(рекомендуемое)**

**Инструкция по приготовлению контрольных смесей (растворов)**

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

Диапазон содержания контрольного вещества от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $10 \text{ мг/см}^3$ . Относительная погрешность массовой концентрации контрольного компонента не превышает 10 %.

Средства измерений, материалы и реактивы приведены в таблице 2.

**Б.1 Процедура приготовления растворов**

Б.1.1 Растворы готовят объемно - весовым методом. Массовую концентрацию контрольного компонента ( $C_0$ ) определяют по формуле

$$C_0 = \frac{m_i}{V} \quad (\text{Б.1})$$

где  $m_i$  – масса контрольного компонента, мг;

$V$  – объем приготовленного раствора,  $\text{см}^3$ .

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

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

Б.1.4 Определяют массу ( $m_1$ ) мерной колбы вместимостью  $V$ . Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

Б.1.5 В мерную колбу вносят необходимое количество контрольного вещества и вновь взвешивают колбу ( $m_2$ ).

Б.1.6 Вычисляют массу контрольного компонента ( $m_i$ ) в мг

$$m_i = m_2 - m_1 \quad (\text{Б.2})$$

Б.1.7 В колбу с контрольным компонентом вводят небольшое количество растворителя, перемешивают содержимое и доводят объем раствора до метки используемой колбы. Тщательно перемешивают раствор.

Б.1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного компонента по формуле Б.1.

Б.1.9 Приготовление растворов объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированных растворов. Массовую концентрацию контрольного компонента рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 V_1}{V_k} \quad (\text{Б.3})$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_2}{V_k} \quad (\text{Б.4})$$

$$C_n = \frac{C_{n-1}V_n}{V_k} \quad (\text{Б.5})$$

где  $n$  – номер ступени разбавления исходного контрольного раствора с концентрацией  $C_0$ ;

$V_1, V_2, V_n$  – аликвотная доля раствора с концентрацией  $C_0, C_1, C_{n-1}$ , соответственно, мг/см<sup>3</sup>;

$V_k$  – вместимость мерной колбы, мл.

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

Б.1.11 В мерную колбу вместимостью  $V_k$  вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до метки используемой колбы и тщательно перемешивают.

## Б.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.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**(рекомендуемое)**  
**Форма протокола поверки хроматографа**

Протокол № \_\_\_\_\_  
поверки хроматографа аналитического газового Кристаллюкс-4000МЕД, принадлежащего

\_\_\_\_\_ (наименование организации)

Заводской номер

Детектор

Изготовитель

Дата изготовления

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха °С
- относительная влажность окружающего воздуха %
- атмосферное давление кПа
- напряжение переменного тока В
- частота переменного тока Гц

Проверка соответствия программного обеспечения:

\_\_\_\_\_

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	нормированное	полученное	нормированное	полученное

Определение предела детектирования (контрольное вещество)

Детектор	Значение предела детектирования	
	нормированное	полученное

Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Детектор	Значение выходного сигнала		Среднее арифметическое значение выходного сигнала		Нормированное относительное СКО выходного сигнала		Полученное относительное СКО выходного сигнала	
	$t_i$	$S_i$	$\bar{t}$	$\bar{S}$	$\sigma_t$	$\sigma_S$	$\sigma_t$	$\sigma_S$

Определение изменения выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа

Детектор	Значение выходного сигнала		Среднее арифметическое значение выходного сигнала		Нормированное изменение выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа		Полученное изменение выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы хроматографа	
	$t_{ti}$	$S_{ti}$	$\bar{t}_t$	$\bar{S}_t$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,S}$

Определение показателя точности результатов измерений

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

Заключение по результатам поверки \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г. Поверку проводил \_\_\_\_\_  
подпись (инициалы, фамилия)