

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог

ООО «ПРОММАШТЕСТ Метрология»

В. А. Лапшинов

М.п. «10» октября 2025 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые F80

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-820-2025

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые F80 (далее – хроматографы), предназначенные для измерений содержания компонентов, входящих в состав анализируемых проб веществ и материалов природного и промышленного происхождения.

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 стандартного образца утверждённого типа состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане ГСО 11056-2018, прослеживаемого к ГЭТ 154-2019, согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утверждённой Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020;

- к Государственному первичному эталону 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 ГЭТ 208-2024 (далее – ГЭТ 208-2024), что выполняется путём реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартного образца утвержденного типа состава n-гексадекана ГСО 11731-2021, прослеживаемого к ГЭТ 208-2024 согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 3158 от 28 декабря 2024.

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

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
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
4.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика, по времени удерживания)	да	да	10.2
4.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 8 часов непрерывной работы	да	да	10.3

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

температура окружающей среды, °С
атмосферное давление, кПа
относительная влажность воздуха, %

от +15 до +25;
от 84 до 106;
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 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)	Средство измерений: - температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 °С до + 25 °С с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ °С; - атмосферного давления в диапазоне от 84 до 106 кПа, с абсолютной погрешностью: $\pm 0,3$ 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	ГСО состава искусственной жидкой смеси метилпаратиона в гексане или изооктане в соответствии с ГПС, утвержденной Приказом Росстандарта № 2315 от 31.12.2020, интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации метилпаратиона от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до 0,10 мг/см ³ ; ГСО состава н-гексадекана в соответствии с ГПС, утвержденной Приказом Росстандарта № 3158 от 28 декабря 2024, интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли гексадекана от 98,00 % до 99,98 %	ГСО 11056-2018 ГСО 11731-2021
<p>Вспомогательные средства:</p> <p>Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (с изм.1,2,3), сорт 1 или гелий марки А, по ТУ 0271-135-31323949-2005;</p> <p>Хроматографическая колонка в соответствии с Таблицей Б.1 Приложения Б</p> <p>Колбы мерные 2-20-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770-74</p> <p>Дозатор пипеточный DLAB модификации Pipette 1000-5000 мкл, рег. №85773-22 или пипетки 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227-91;</p> <p>Весы неавтоматического действия ACCULAB ATL-80d4, рег. № 57188-14;</p> <p>Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018</p> <p>Шпатели по ГОСТ 10778-83</p>		
<p>Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.</p>		

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.

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 эксплуатационной документации на него;

- соответствие внешнего вида хроматографа описанию и изображению, приведенному в описании типа;

- 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;

- приготовить контрольные растворы в соответствии с приложением Б;

- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

8.3 Опробование средства измерений

8.3.1 Включают хроматограф в соответствии с руководством по эксплуатации, ожидают выхода на рабочий режим. 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. Дрейф, начиная с 10-ой минуты записи хроматограммы, определяется за 20 минутный отрезок времени и пересчитывается как за один час.

8.3.2 Результат опробования хроматографа считается положительным, если отсутствуют сообщения об ошибках и неисправностях, а дрейф и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышают значений, указанных в описании типа. 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) запускают программу MyLab на персональном компьютере, номер версии ПО будет отображаться в левом нижнем углу открытого меню.

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО считается положительным, если номер версии ПО хроматографа соответствует указанному в описании типа. 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 Для определения предела детектирования с помощью автоинжектора в хроматограф вводят контрольный раствор, соответствующий проверяемому детектору.

10.1.2 Регистрируют и обрабатывают хроматограммы при помощи ПО.

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

10.1.4 Пределы детектирования вычисляют по формулам, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 - Формулы для вычисления предела детектирования

Тип детектора	Формула	Размерность	Номер формулы
ДТП	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S \cdot Q}$	г/см ³	(1)
ПИД, ПФД	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S}$	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.8.3.1, мкВ, пА.

G - масса введенного контрольного вещества, г;

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

S - площадь пика, мкВ·с, пА·с.

10.1.5 Определение массы контрольного компонента

Масса контрольного компонента G , г/см³, определяется по формуле (3):

$$G = \frac{C_k \cdot V \cdot K}{K_d}, \quad (3)$$

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

V – объем введенной контрольной смеси, см³;

K – коэффициент, учитывающий содержание серы в метафосе, равный 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 (4).

$$K_d = 1 + \frac{V_c}{V_k}, \quad (4)$$

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

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

В остальных случаях $K_d = 1$.

10.1.6 Результат определения предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования C_{min} 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 (по площади пика, по времени удерживания)

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

10.2.2 Аналогично п.п. 10.1.1, 10.1.2 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 «Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», 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 (по площади пика), S_s , %, по формуле (5):

$$S_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n - 1}}, \quad (5)$$

где S_i – площадь пика i -го измерения;

n – число полученных результатов измерений;

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, мкВ·с, пА·с.

10.2.6 Рассчитывают относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала (по времени удерживания), t_t , %, по формуле (6):

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

где n – число полученных результатов измерений;

\bar{t} – среднее арифметическое значение времени удерживания, мин;

t_i – время удерживания пика i -го измерения, мин.

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.

10.2.7 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.

10.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 8 часов непрерывной работы

В н и м а н и е ! Необходимо убедиться, что запаса газа-носителя будет достаточно для работы хроматографа в течение не менее 8 часов.

10.3.1 После проведения операций по п.п. 10.1, 10.2 через 8 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 8 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (7):

$$\delta = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (7)$$

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

\bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала через 8 часов.

10.3.3 Результат определения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 8 часов непрерывной работы считается положительным, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 8 часов 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, г/см ³ (гексадекан)	$5,0 \cdot 10^{-10}$
– ПИД, г/с (гексадекан)	$1,5 \cdot 10^{-12}$
– ПФД, г/с (метилпаратион)	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения (СКО) выходных сигналов, %:	
по площади пика	
– ДТП, ПИД	3
– ПФД	5
по времени удерживания	0,5
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 8 ч непрерывной работы, %:	
– ДТП, ПИД	± 4
– ПФД	± 5
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более:	
– ДТП, В	$5 \cdot 10^{-4}$
– ПИД, А	$1 \cdot 10^{-13}$
– ПФД, А	$5 \cdot 10^{-12}$
Дрейф нулевого сигнала, не более:	
– ДТП, В/ч	$1 \cdot 10^{-4}$
– ПИД, А/ч	$5 \cdot 10^{-12}$
– ПФД, А/ч	$8 \cdot 10^{-12}$

**Приложение Б
(обязательное)**

Процедура приготовления контрольных растворов

Б.1 Контрольные растворы должны быть приготовлены в концентрациях, указанных в таблице Б.1

Таблица Б.1 – Контрольные растворы, используемые при поверке

Детектор	Контрольное вещество	ГСО	Содержание компонента	Расширенная неопределенность	Диапазоны допустимого содержания определяемого компонента, мг/дм ³
ДТП	Гексадекан	11731-2021	98,45 %	±0,10 % ²⁾	от 200 до 250
ПВД	Гексадекан	11731-2021	98,45 %	±0,10 % ²⁾	от 20,0 до 25,0
ПФД	Метилпариатион	11056-2018	10,1 мг/см ³	10,0 % ¹⁾	от 2,00 до 3,00

¹⁾ Абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2 и доверительной вероятности P=0,95;
²⁾ Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2 и доверительной вероятности P=0,95

Б.2 Для приготовления контрольных растворов используют средства измерений, реактивы и материалы, указанные в таблице 2.

Б.3 При приготовлении контрольных растворов необходимо минимизировать их контакт с воздухом, чтобы избежать изменения концентрации из-за улетучивания веществ.

Б.4 Приготовление контрольных растворов.

Б.4.1 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией гексадекана от 200 мг/дм³ до 250 мг/дм³ в гексане (для ДТП).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака навеску ГСО гексадекана массой от 20,0 до 25,0 мг, растворяют в гексане. Доводят объем раствора в колбе до метки тем же растворителем, закрывают крышкой и тщательно перемешивают. Контрольный раствор используют свежеприготовленным.

Б.4.2 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией гексадекана от 20,0 мг/дм³ до 25,0 мг/дм³ в гексане (для ПВД).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи стеклянной пипетки переносят 10 см³ приготовленного по п.Б.4.1 раствора гексадекана, растворяют в изооктане и доводят до метки тем же растворителем. Закрывают колбу крышкой и тщательно перемешивают. Контрольный раствор используют свежеприготовленным.

Б.4.3 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией метилпариатиона от 2,0 мг/дм³ до 3,0 мг/дм³ в гексане (для ПФД).

При содержании в ГСО париатион-метила 10 мг/дм³ контрольный раствор готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 20 см³ пипеткой вносят 5 см³ ГСО париатион-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 париатион-метила, отличным от указанного выше, контрольные растворы готовят аналогично, учитывая разницу в концентрациях при разведении.

Примечание – В качестве растворителя кроме гексана допускается использовать также другие органические неполярные растворители.

Б.4.4 Расчет абсолютной погрешности приготовления контрольных растворов

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

$$\delta = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2 + \delta_4^2 + \delta_5^2 + \delta_6^2} \quad (\text{Б.1})$$

$$\delta_1 = (\Delta V_{\text{к}} / V_{\text{к}}) \cdot 100 \quad (\text{Б.2})$$

где $\Delta V_{\text{к}}$ – погрешность измерений объема мерной колбы (берется в соответствии с ГОСТ 1770-74);
 $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³;
 δ_1 – погрешность мерной колбы, рассчитанная по формуле (Б.2);
 δ_2 – границы относительной погрешности аттестованного значения стандартного образца, взятые из паспорта, %;
 δ_3 – погрешность пипетки, %;
 δ_4 – погрешность весов, %;
 δ_5 – погрешность мерной колбы при повторном разбавлении, рассчитанная по формуле (Б.2);
 δ_6 – погрешность пипетки, используемой при повторном разбавлении, %;

Примечание – При определении абсолютной погрешности учитываются погрешности только тех средств измерений и лабораторной посуды, которые использовались при приготовлении контрольных растворов.

**Приложение В
(обязательное)**

Хроматографические условия для проведения поверки

Таблица В.1 - Хроматографические условия для проведения поверки

Наименование характеристики	Значение		
	ДТП	ПВД	ПФД
Колонка	Хроматографическая капиллярная колонка тип НР-5, длиной 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы – 0,25 мкм (допускается применение других колонок, обеспечивающих необходимое разделение)		
Температура термостата колонок, °С	180	160	160
Температура инжектора, °С	280	230	230
Температура детектора, °С	170	230	230
Газ-носитель	азот/гелий	азот/гелий	азот/гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	6	12	12
Объем петли, см ³	0,5	0,5	0,25
Примечание - Режим хроматографирования подбирают так, чтобы время выхода целевого пика не превышало 25-30 минут.			