

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

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин
«02» апреля 2024 г.

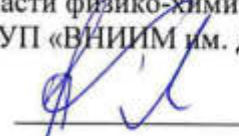
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные
МАГ модели КС 50.360-000, КС 50.360-000-01, КС 50.310-000-01

Методика поверки

МП 242-1616-2024

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

 А.В. Колобова

Разработал
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

 Т.А. Попова

г. Санкт-Петербург
2024 г.

Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные МАГ модели КС 50.360-000, КС 50.360-000-01 и КС 50.310-000-01, производства ООО НТФ «БАКС», Россия.

Хроматографы газовые промышленные МАГ модели КС 50.360-000, КС 50.360-000-01 и КС 50.310-000-01 предназначены для непрерывных автоматических измерений содержания органических и неорганических веществ в газовых смесях, сжиженных углеводородных газах и жидкостях.

Настоящая методика поверки (далее – МП) устанавливает методы и средства первичной и периодической поверки и состоит из трех разделов:

- Раздел 1 – Поверка хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000;
- Раздел 2 – Поверка хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000-01 и КС 50.310-000-01;
- Раздел 3 – Оформление результатов поверки хроматографов.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000 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) выполняются путём применения стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 2-го разряда, соответствующих Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01 и модели КС 50.310-000-01 к ГЭТ 154-2019 выполняются путём реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением 1-го и 2-го разряда, соответствующих Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020, и 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 в соответствии с ГОСТ Р 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки, для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000 – прямое измерение поверяемым СИ величины, воспроизводимой стандартным образцом (или параметра выходного сигнала, функционально связанного с измеряемой величиной, воспроизводимой стандартным образцом); для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000-01 или модели КС 50.310-000-01 – косвенное измерение поверяемым СИ величины, воспроизводимой стандартным образцом.

В МП предусмотрена возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов (детекторов) из состава хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000-01 и КС 50.310-000-01.

Примечание – При работе по МП целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при работе с МП следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

1 Поверка хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000

1.1 Перечень операций поверки

1.1.1 При проведении поверки хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000 (далее – хроматограф КС 50.360-000) должны быть выполнены следующие операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень операций поверки

№ п/п	Наименование операций	Обязательность проведения операций		Номер раздела (пункта) методики, в соответствии с которым выполняется операция поверки
		первичная поверка	периодическая поверка	
1.	Внешний осмотр	Да	Да	1.6
2.	Подготовка к поверке и опробование	Да	Да	1.7
3.	Проверка программного обеспечения	Да	Да	1.8.1
4.	Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков серосодержащих компонентов в газе горючем природном (ГГП)	Да	Да ¹⁾	1.8.2
5.	Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа КС 50.360-000 метрологическим требованиям:			1.8.3
	Определение абсолютной погрешности хроматографа КС 50.360-000	Да	Да	1.8.3.1
	Определение абсолютной погрешности через 24 ч непрерывной работы хроматографа КС 50.360-000	Да	Да ¹⁾	1.8.3.2
	Проверка приемлемости полученных результатов измерений	Нет	Да ¹⁾	1.8.3.3
¹⁾ В соответствии с заявлением владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф КС 50.360-000 на поверку, допускается не проводить операцию поверки по данному пункту МП				

1.1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту МП дальнейшая поверка хроматографа КС 50.360-000 прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

1.2 Требования к условиям проведения поверки

1.2.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от +15 до +25 °С;
- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

1.2.2 При проведении поверки должны соблюдаться требования к условиям работ в соответствии с руководством по эксплуатации.

1.3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

1.3.1 Поверка хроматографа КС 50.360-000 осуществляется поверителем, изучившим МП, эксплуатационную документацию на хроматограф КС 50.360-000, эксплуатационную документацию на средства поверки.

1.3.2 При выполнении операций поверки допускается участие сервис-инженера изготовителя, его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего хроматограф КС 50.360-000, под контролем поверителя, в части:

- подключения газовых смесей;

- подключения компьютера с установленным сервисным программным обеспечением и задания режимов работы хроматографа КС 50.360-000;
- проведения градуировки хроматографа КС 50.360-000 согласно ГОСТ Р 53367-2009;
- снятия текущих показаний хроматографа КС 50.360-000.

1.4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

1.4.1 Основные средства поверки, вспомогательное оборудование, другие технические средства поверки и нормативные документы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Метрологические и технические требования к средствам поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования средств поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
1.7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа и 1.8 Проведение проверки	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от минус 10 °С до 60 °С с абсолютной погрешностью не более 0,4°С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 10% до 95 % с погрешностью не более 3 %; Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 80 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более 5 %.	Прибор комбинированный Testo-622, регистрационный номер СИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (далее – регистрационный номер ФИФ) 53505-13
1.8.2 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов в ГПП и 1.8.3 Определение метрологических характеристик	Рабочие эталоны 2-го разряда - стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г. Состав и метрологические характеристики указаны в таблице 3 МП.	Стандартный образец состава газовой смеси «серосодержащие соединения (ССС)» ГСО 9554-2010 (в соответствии с таблицей 3 МП)

1.4.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и удовлетворяющих метрологическим требованиям, указанным в таблице 2.

1.4.3 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке, а газовые смеси и чистые газы в баллонах под давлением – иметь действующие паспорта.

1.5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

1.5.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие требования:

- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна работать;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- требования безопасности должны соответствовать эксплуатационной документации изготовителя на хроматографы КС 50.360-000.

1.5.2 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.

1.6 Внешний осмотр

1.6.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида хроматографа КС 50.360-000 описанию типа;

- наличие знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа на хроматограф КС 50.360-000;
- соблюдение требований по защите хроматографа КС 50.360-000 от несанкционированного доступа, указанных в описании типа.
- отсутствие внешних механических повреждений (сколов, трещин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа КС 50.360-000;
- правильность установки прибора согласно п. 2.5 документа КС 50.360-000 РЭ «Хроматографы газовые промышленные МАГ модель КС 50.360-000. Руководство по эксплуатации»;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- соответствие комплектации хроматографа КС 50.360-000, согласно эксплуатационной документации на него;
- четкость и соответствие маркировки хроматографа КС 50.360-000 эксплуатационной документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

Примечание – Проверку комплектации хроматографа КС 50.360-000 проводят только при первичной поверке.

Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

1.7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа

1.7.1 Подготовка к поверке

- 1.7.1.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:
- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
 - выдержать хроматограф КС 50.360-000 и баллоны с поверочной газовой смесью при температуре поверки не менее 24 ч;
 - подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
 - обеспечить условия проведения поверки согласно п. 1.2 МП;
 - ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф КС 50.360-000, описанием программного обеспечения и МП;
 - проверить, что хроматограф КС 50.360-000 подготовлен к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации;
 - проверить герметичность газовых коммуникаций;
 - проверить дату проведения последней градуировки хроматографа КС 50.360-000, выполненной согласно ГОСТ Р 53367-2009. Время, прошедшее после последней градуировки, не должно превышать 23 ч, в противном случае необходимо провести градуировку хроматографа КС 50.360-000. Градуировку хроматографа КС 50.360-000 проводит сервис-инженер изготовителя, его авторизованный представитель или оператор, обслуживающий хроматограф КС 50.360-000 (п. 1.3.2 МП) согласно ГОСТ Р 53367-2009.

Все подключения и ввод режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

1.7.2 Опробование

1.7.2.1 Опробование следует проводить в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на хроматограф КС 50.360-000.

1.7.2.2 Опробование (самотестирование прибора) хроматографа КС 50.360-000, оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, проводится в автоматическом режиме после включения питания хроматографа.

В случае успешного прохождения опробования (тестирования) на панели хроматографа КС 50.360-000, оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, светодиод «Состояние» должен гореть зеленым цветом (рисунок 1).



Рисунок 1 – Внешний вид панели светодиодов

1.7.2.3 Опробование (самотестирование прибора) хроматографа КС 50.360-000, не оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, проводится в автоматическом режиме после включения питания хроматографа и подключения к хроматографу компьютера через ПО «МАГ». Для подключения хроматографа к компьютеру необходимо:

– На компьютере запустить ПО «МАГ» и авторизоваться. После авторизации откроется новое диалоговое окно ПО «МАГ», в котором необходимо перейти в пункт меню «Настройка» – «Комплекс», указать параметры соединения, нажать кнопку «Соединить» (рисунок 2) и дождаться успешного окончания процедуры установки соединения (рисунок 3).

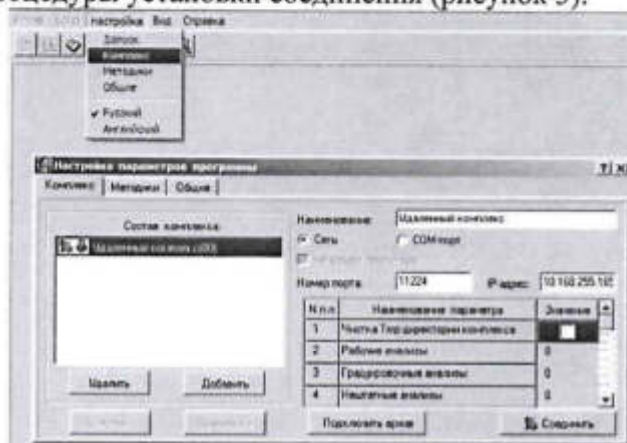


Рисунок 2 – Диалоговое окно настроек хроматографа ПО «МАГ»

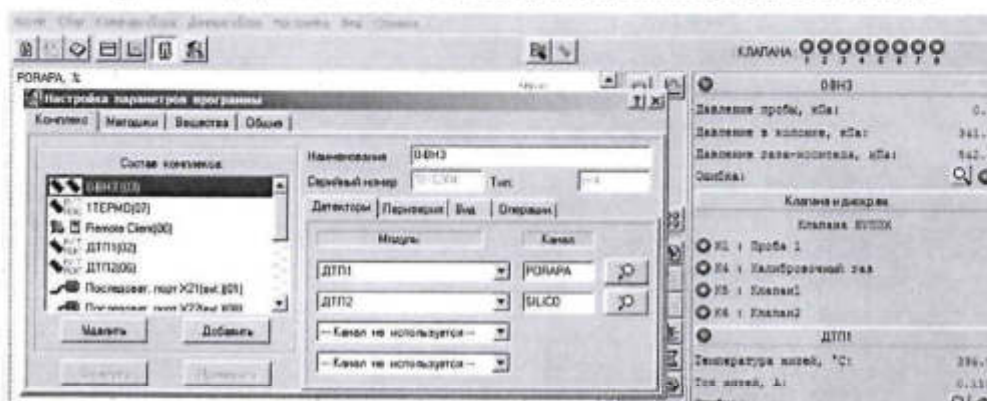


Рисунок 3 – Вид диалогового окна «Настройка параметров программы» после установки соединения хроматографа с компьютером

– После окончания процедуры установки соединения хроматографа с компьютером (рисунок 3) закрыть диалоговое окно «Настройка параметров программы» и убедиться, что в основном диалоговом окне ПО «МАГ» все индикаторы «Ошибка» горят зеленым цветом.

Считают, что хроматограф, не оснащенный сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов выдержал опробование по п.1.7.2.3, если все индикаторы «Ошибка» ПО «МАГ» горят зеленым цветом (рисунок 4).

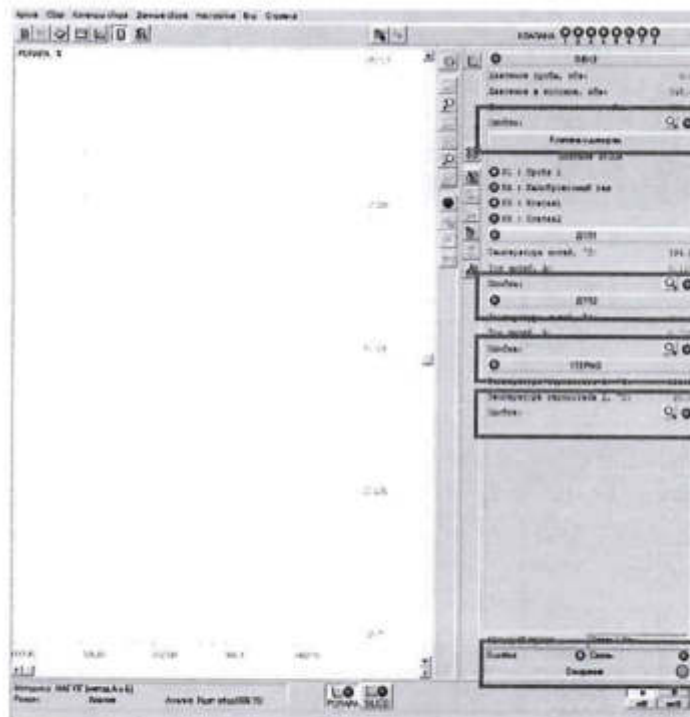


Рисунок 4 – Основное диалоговое окно ПО «МАГ»

1.8 Проведение проверки

1.8.1 Проверка программного обеспечения средства измерений

1.8.1.1 Определение соответствия программного обеспечения (ПО) «МАГ» следует проводить по номеру версии (идентификационному номеру) и контрольной сумме расчетного модуля (Хеш-коды) программного обеспечения.

С помощью кнопки «Инфо» основного рабочего окна программы открывается диалоговое окно «Информация о ПО», рисунок 5.

Контролируемые модули программы	
Имя файла	Хеш-код
MAG.exe	643801
MAGLib.dll	643801

Контролируемые группы параметров	
Имя файла	Хеш-код
Контрольные суммы расчетов в модуле	643801
Параметры измерения	643801
Вспомогательные расчетные параметры	643801
Дополнительные расчетные параметры	643801
Расчетные параметры ошибок	643801

Рисунок 5 – Вид диалогового окна «Информация о ПО»

1.8.1.2 Верхняя часть диалогового окна отображает версию программного обеспечения, а также информацию о компании - изготовителе. Верхняя таблица отображает перечень контролируемых динамических библиотек и их контрольные суммы (Хеш-код). Нижняя таблица отображает перечень Хеш-кодов контролируемых блоков настроек для выбранной методики анализа (аналитической задачи). В первой строке нижней таблицы указана контрольная сумма метрологически значимой части ПО, ниже указан полный набор Хеш-кодов (контрольная сумма метро-

логически значимой части ПО), подтверждающих постоянство значения контрольной суммы расчетного модуля.

1.8.1.3 Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал поверку по п.1.8.1, если данные диалогового окна «Информация о ПО», номер версии и контрольная сумма расчетного модуля (Хеш-код) ПО, соответствуют номеру и Хеш-коду (контрольная сумма метрологически значимой части ПО), приведенным в описании типа на хроматограф КС 50.360-000.

1.8.2 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов в газе горючем природном

1.8.2.1 Определение следует проводить после выхода хроматографа КС 50.360-000 на рабочий режим, используя поверочную газовую смесь №2 ГСО 9554-2010 согласно таблице 3.

Таблица 3 – Метрологические характеристики стандартных образцов, применяемых при поверке хроматографа КС 50.360-000

Определяемый компонент (химическая формула)	Номинальное значение мас- совой концентрации опреде- ляемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой отно- сительной погрешности ¹⁾ , %
Смесь № 1 ГСО 9554-2010		
Сероводород (H ₂ S)	от 5 до 20	±10
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)		
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Изобутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Смесь № 2 ГСО 9554-2010		
Сероводород (H ₂ S)	от 20 до 50	±7
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)		
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Изобутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
¹⁾ соответствует относительной расширенной неопределенности $U_0(C)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$. Примечание – В качестве матрицы могут использоваться азот, гелий или метан.		

Примечание – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа КС 50.360-000 по п. 1.8.2 с использованием одной поверочной газовой смеси, при этом массовая концентрация компонентов в СО должна соответствовать таблице 1 ГОСТ Р 53367-2009 с учетом конкретной измерительной задачи, реализуемой на предприятии (при наличии документа по верификации, акта внедрения методики измерений и т.п.).

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- трет-бутилмеркаптан – пропилмеркаптан;
- втор-бутилмеркаптан – изобутилмеркаптан.

1.8.2.2 На вход хроматографа КС 50.360-000 подают поверочную газовую смесь, продувают кран-дозатор и линию подачи газа. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин. Запускают анализ поверочной газовой смеси (ПГС), регистрируют хроматограмму смеси, фиксируют времена удерживания компонентов. ПГС запускают не менее 2 раз, значения первой хроматограммы отбрасывают.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле

$$R_{AB} = \frac{|t_y^A - t_y^B|}{\lambda_{0.5A} + \lambda_{0.5B}}, \quad (1)$$

где t_y^A, t_y^B – времена удерживания компонентов A и B , разрешение R_{AB} которых определяется, с;
 $\lambda_{0.5A}, \lambda_{0.5B}$ – значения ширины пиков A и B на половине высоты, с.

1.8.2.3 Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал поверку по п.1.8.2, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов поверочной газовой смеси не менее:

- трет-бутилмеркаптан – пропилмеркаптан 1,1;
- втор-бутилмеркаптан – изобутилмеркаптан 1,0.

1.8.3 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

1.8.3.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа КС 50.360-000

1) Первичную поверку хроматографа КС 50.360-000 по МП следует проводить с использованием двух поверочных газовых смесей, состав которых приведен в таблице 3 МП.

Примечание – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа КС 50.360-000 по п. 1.8.3.1 с использованием одной поверочной газовой смеси, при этом массовая концентрация компонентов в СО должна соответствовать таблице 1 ГОСТ Р 53367-2009 с учетом конкретной измерительной задачи, реализуемой на предприятии (при наличии документа по верификации, акта внедрения методики измерений и т.п.).

2) Определение абсолютной погрешности хроматографа КС 50.360-000 проводят после выхода хроматографа КС 50.360-000 на режим. Условия поверки приведены в п. 1.2 МП.

3) На вход хроматографа КС 50.360-000 подают поверочную газовую смесь, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин.

4) Проводят измерения ПГС в соответствии с ГОСТ Р 53367-2009 и регистрируют хроматограмму смеси. Смесь вводят в хроматограф КС 50.360-000 не менее 3 раз.

5) По отчетам программного обеспечения о результатах измерения массовой концентрации компонентов для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$\Delta_{ji} = C_{j\theta} - C_{ji}, \quad (2)$$

где $C_{j\theta}$ – действительное значение массовой концентрации j -го компонента, указанное в паспорте на поверочную газовую смесь, мг/м³;

C_{ji} – измеренное значение массовой концентрации j -го компонента, мг/м³.

За абсолютную погрешность хроматографа КС 50.360-000 принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (2).

6) Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал поверку п.1.8.3.1, если полученное значение абсолютной погрешности хроматографа не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики хроматографов КС 50.360-000

Наименование компонента (химическая формула)	Диапазон измерений массовой концентрации C , мг/м ³	Пределы допускаемой от- носительной погрешно- сти ¹⁾ , $\Delta_0(C_j)$, %
Сероводород (H ₂ S)	от 1,0 до 50	$\pm (30 - 0,2 \cdot C_j)^{2)}$
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)	от 1,0 до 50	$\pm (25 - 0,1 \cdot C_j)^{2)}$
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Изобутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Карбонилсульфид (COS)		

¹⁾ соответствует относительной расширенной неопределенности $U_0(C)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$.

²⁾ Значение допускаемой относительной погрешности массовой концентрации компонента переводят в абсолютную форму по формуле

$$\Delta(C_j) = \frac{\Delta_0(C_j) \cdot C_j}{100}.$$

C_j – измеренное значение массовой концентрации компонента в анализируемой газовой смеси, мг/м³.

1.8.3.2 Определение абсолютной погрешности через 24 ч непрерывной работы хроматографа КС 50.360-000

1) Первичную поверку хроматографа КС 50.360-000 по МП следует проводить с использованием двух поверочных газовых смесей, состав которых приведен в таблице 3.

П р и м е ч а н и е – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа КС 50.360-000 по п. 1.8.3.2 с использованием одной поверочной газовой смеси, при этом массовая концентрация компонентов в СО должна соответствовать таблице 1 ГОСТ Р 53367-2009 с учетом конкретной измерительной задачи, реализуемой на предприятии (при наличии документа по верификации, акта внедрения методики измерений и т.п.).

2) Определение абсолютной погрешности через 24 ч непрерывной работы хроматографа КС 50.360-000 проводят после выхода хроматографа КС 50.360-000 на режим. Условия поверки приведены в п. 1.2 МП.

3) На вход хроматографа КС 50.360-000 подают поверочную газовую смесь, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом газа от 80 до 120 см³/мин.

4) Проводят измерения ПГС в соответствии с ГОСТ Р 53367-2009 и регистрируют хроматограмму смеси. Смесь вводят в хроматограф КС 50.360-000 не менее 3 раз.

5) Через 24 ч непрерывной работы хроматографа КС 50.360-000 повторяют измерения по п.п. 4) п. 1.8.3.2 МП.

Фиксируют измеренные значения массовой концентрации компонента и вычисляют абсолютную погрешность по формуле (2) для всех результатов измерений. За абсолютную погрешность хроматографа КС 50.360-000 принимается максимальное по модулю значение Δ_j , рассчитанное по формуле (2).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении абсолютной погрешности через 24 ч непрерывной работы хроматографа КС 50.360-000 использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа по п. 1.8.3.1 МП.

6) Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал поверку по п. 1.8.3.2, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 4.

1.8.3.3 Проверка приемлемости полученных результатов измерений

1) Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят при периодической поверке хроматографа КС 50.360-000 в соответствии с п.10.14 ГОСТ Р 53367-2009 с использованием одной поверочной газовой смеси (таблица 3 МП).

Примечание – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа КС 50.360-000 по п. 1.8.3.3 с использованием поверочной газовой смеси, которая учитывает конкретную измерительную задачу, реализуемую на предприятии (при наличии документа по верификации, акта внедрения методики измерений и т.п.), при этом массовая концентрация компонентов в ПГС должна соответствовать таблице 1 ГОСТ Р 53367-2009.

2) Условия поверки приведены в п. 1.2 данной МП. На вход хроматографа КС 50.360-000 подают ПГС и проводят измерения в соответствии с ГОСТ Р 53367-2009. Смесь вводят в хроматограф КС 50.360-000 не менее 3 раз.

Примечание - Допускается при проверке приемлемости полученных результатов измерений использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа КС 50.360-000 по п. 1.8.3.1 данной МП.

3) Используя отчеты программного обеспечения о результатах измерения массовой концентрации компонентов пробы проводят проверку приемлемости трех последовательных измерений по значению относительного размаха R_C .

Значение относительного размаха R_C , % вычисляют по формуле

$$R_C = \frac{(C_{f\max} - C_{f\min})}{C_{\text{ср}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $C_{f\max}$, $C_{f\min}$ и $C_{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения массовой концентрации компонента, полученные при трех измерениях, мг/м³.

Считают, что хроматограф КС 50.360-000 выдержал поверку по п.1.8.3.3, если R_C не превышает допускаемых значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5

Диапазон массовой концентрации, мг/м ³	1,0 – 20	20 – 50
R_C , %, при n=3	14	10

2 Поверка хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000-01 и КС 50.310-000-01

2.1 Перечень операций поверки

2.1.1 При проведении поверки хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.360-000-01 и модели КС 50.310-000-01 (далее – хроматограф) должны быть выполнены операции, указанные в таблице 6.

Таблица 6 – Перечень операций поверки

№ п/п	Наименование операций	Обязательность проведения операций		Номер раздела (пункта) методики, в соответствии с которым выполняется операция поверки
		первичная поверка	периодическая поверка	
1	Внешний осмотр	Да	Да	2.6
2	Подготовка к поверке и опробование хроматографа.	Да	Да	2.7
3	Проверка программного обеспечения	Да	Да	2.8.1
4	Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов природного газа	Да	Да ¹⁾	2.8.2
5	Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям:			
	– определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала;	Да	Да	2.8.3.1
	– определение дрейфа нулевого сигнала;	Да	Да	2.8.3.2
	– определение предела детектирования;	Да	Да ^{2), 3)}	2.8.3.3
	– определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала;	Да ³⁾	Да ^{2), 3)}	2.8.3.4
	– определение изменения выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа;	Да ³⁾	Да ^{2), 3), 4)}	2.8.3.5
	– определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа;	Да ³⁾	Нет	2.8.3.6
	– определение абсолютной погрешности хроматографа;	Да ¹⁾	Да ¹⁾	2.8.3.7
	– проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний.	Да ¹⁾	Да ¹⁾	2.8.3.8
6	Определение метрологических характеристик по документу на методику измерений	Нет	Да	2.8.3.9

¹⁾ Данную операцию поверки проводят только для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.310-000-01 в комплектации с детекторами по теплопроводности (ДТП), кранами-дозаторами и программным обеспечением «Анализатор», версия 02.03 с расчетным модулем версией 0x25391C8D*.

²⁾ Данную операцию поверки не проводят при наличии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке. Периодическую поверку по НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке, проводят только на основании письменного заявления владельца средства измерения или лица, предоставившего хроматограф на поверку.

³⁾ Данную операцию поверки не проводят для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.310-000-01 в комплектации с детектором по теплопроводности (ДТП), краном-дозатором и программным обеспечением «Анализатор», версия 02.03 с расчетным модулем версией 0x25391C8D*.

⁴⁾ В соответствии с заявлением владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на поверку, допускается не проводить операцию поверки по данному пункту МП.

*Данная комплектация позволяет проводить измерения молярной доли компонентов газа природного по ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов» (метод Б).

2.1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка хроматографа прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

2.2 Требования к условиям проведения поверки

2.2.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от +15 °С до +25 °С;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

2.2.2 При проведении поверки должны соблюдаться требования к условиям работ в соответствии с руководством по эксплуатации.

2.3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

2.3.1 Поверка хроматографа осуществляется поверителем, изучившим МП, эксплуатационную документацию на хроматограф, эксплуатационную документацию на средства поверки.

2.3.2 При выполнении операций поверки допускается участие сервис-инженера изготовителя, его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего хроматограф, под контролем поверителя, в части:

- подключения газовых смесей;
- подключения компьютера с установленным сервисным программным обеспечением и задания режимов работы хроматографа;
- снятия текущих показаний хроматографа.

2.4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

2.4.1 Основные средства поверки, вспомогательное оборудование, другие технические средства поверки и нормативные документы приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Метрологические и технические требования средств поверки.

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования средств поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
2.7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений минус 10 °С до 60 °С с абсолютной погрешностью не более 0,4 °С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 10% до 95 % с погрешностью не более 3 %; Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 80 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более 5 %.	Прибор комбинированный Testo-622, регистрационный номер СИ в ФИФ № 53505-13
2.8.2 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов природного газа и 2.8.3 Определение метрологических характеристик и под-	Рабочий эталон 2-го разряда или выше - стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением 1-го и 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31.12.2020 г № 2315. Состав и метрологические характеристики поверочных газовых смесей указаны в таблице 11 МП. Поверочные смеси: гексан в гептане	Стандартные образцы состава газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-13) ГСО 9299-2009 (в соответствии с таблицей 8 МП). Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2) ГСО 10538-2014; стандартный образец состава искусственной газожидкостной смеси на основе углеводородов (СЖ-М-1) ГСО 10525-2014; стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования средств поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
тверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям	(от 0,5 до 1,0 мг/см ³ и/или от 20 до 25 мг/см ³ (Процедура приготовления порочных смесей приведена в Приложении А). Тетрахлорэтилен в гептане (от 0,5·10 ⁻⁴ до 2·10 ⁻⁴ мг/см ³) (Приложение А).	углеводородных газов (УВ-М-1) ГСО 10540-2014; стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе хладонов (ХЛ-М-2) ГСО 10550-2014 (в соответствии с таблицей 11 МП). Гексан для хроматографии химически чистый. Технические условия ТУ 6-09-4521-84. Гептан нормальный эталонный. Технические условия. ГОСТ 25828-83. Тетрахлорэтилен особой чистоты осч. 9-5 ТУ 2631-030-44493179-99.
Приложение А	Весы лабораторные. Высокий класс точности, максимальная нагрузка 200 г. по ГОСТ 53228-2008.	Весы лабораторные. Высокий класс точности, максимальная нагрузка 200 г. по ГОСТ 53228-2008.
	Шприцы медицинские. Вместимость 20 см ³ по ГОСТ 22967-90.	Шприцы медицинские. Вместимость 20 см ³ по ГОСТ 22967-90.
	Колбы мерные. Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100, 500 см ³ по ГОСТ 1770.	Колбы мерные. Класс точности 2, вместимость 25, 50, 100, 500 см ³ по ГОСТ 1770.
	Пипетки градуированные. Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10 см ³ по ГОСТ 29227.	Пипетки градуированные. Класс точности 2, вместимость 0,1; 1,0; 2,0; 10 см ³ по ГОСТ 29227.

2.4.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и удовлетворяющих метрологическим требованиям, указанным в таблице 7.

2.4.3 При поверке хроматографа допускается использовать двухкомпонентные (бинарные) стандартные образцы утверждённого типа или многокомпонентные стандартные образцы утверждённого типа, имеющие метрологические характеристики не хуже указанных в таблице 11.

2.4.4 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке, а газовые смеси и чистые газы в баллонах под давлением – иметь действующие паспорта.

2.5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

2.5.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие требования:

- помещение должно быть оборудовано вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна работать;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- требования безопасности должны соответствовать эксплуатационной документации изготовителя на хроматографы.

2.5.2 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.

2.6 Внешний осмотр

2.6.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида хроматографа описанию типа;
- наличие знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа на хроматограф;

- соблюдение требований по защите хроматографа от несанкционированного доступа, указанных в описании типа;
- отсутствие внешних механических повреждений (сколов, царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки хроматографа;
- правильность установки хроматографа согласно п. 2.4 документа КС 50.360-000-01 РЭ «Хроматографы газовые промышленные МАГ модель КС 50.360-000-01. Руководство по эксплуатации» или КС 50.310-000-01 РЭ «Хроматографы газовые промышленные МАГ модель КС 50.310-000-01. Руководство по эксплуатации»;
- соответствие комплектности хроматографа, согласно эксплуатационной документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- четкость маркировки хроматографа, согласно эксплуатационной документации на него.

П р и м е ч а н и е – Проверку комплектности хроматографа проводят только при первичной проверке при выпуске из производства.

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.6, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

2.7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа

2.7.1 Подготовка к поверке

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф и баллоны с поверочными газовыми смесями при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и МП;
- обеспечить условия проведения поверки согласно п. 2.2 МП;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации.
- проверить, герметичность газовых коммуникаций, в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

Все подключения и выбор режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

2.7.2 Опробование

2.7.2.1 Опробование следует проводить в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на хроматограф.

2.7.2.2 Опробование (самотестирование прибора) хроматографа, оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, проводится в автоматическом режиме после включения питания хроматографа.

При успешном прохождении тестирования на панели хроматографа, оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, светодиод «Состояние» горит зеленым цветом (рисунок 6).



Рисунок 6 – Внешний вид панели светодиодов

2.7.2.3 Опробование (самотестирование прибора) хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01, не оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, проводится по пункту 1.7.2.3 МП.

2.7.2.4 Опробование (самотестирование прибора) хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01, не оснащенного сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов, проводится в автоматическом режиме после включения питания хроматографа и подключения к хроматографу компьютера через ПО «Анализатор». Для подключения хроматографа к компьютеру необходимо:

– На компьютере запустить ПО «Анализатор» и авторизоваться. После авторизации откроется новое диалоговое окно ПО «Анализатор», в котором необходимо перейти в пункт меню «Настройка» – «Комплекс», указать параметры соединения, нажать кнопку «Соединить» (рисунок 7) и дождаться успешного окончания процедуры установки соединения (рисунок 8).

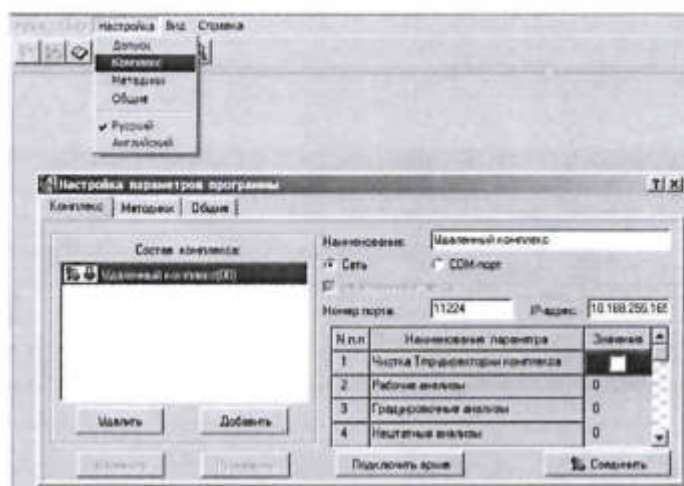


Рисунок 7 – Диалоговое окно настроек хроматографа ПО «Анализатор»

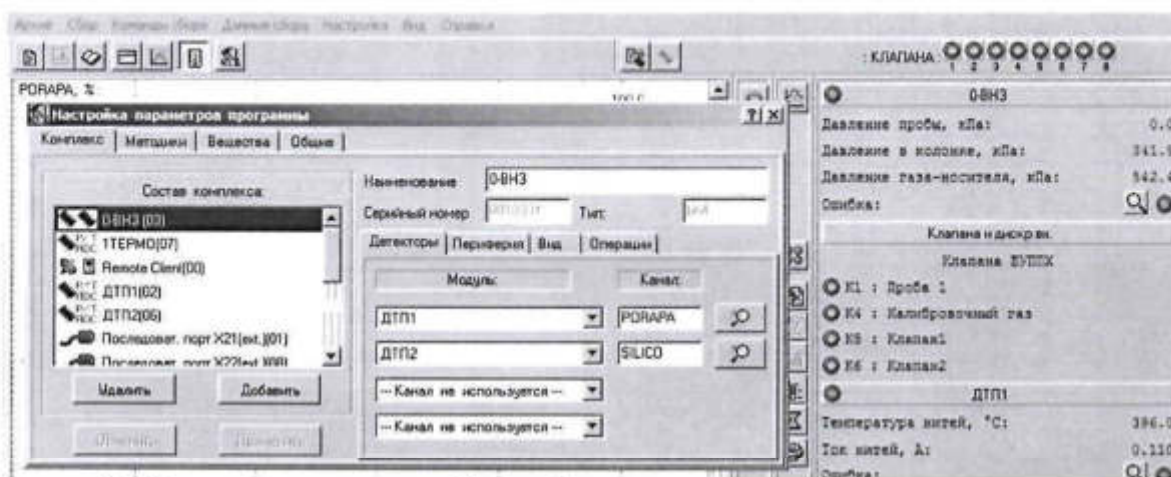


Рисунок 8 – Вид диалогового окна «Настройка параметров программы» после установки соединения хроматографа с компьютером

– После окончания процедуры установки соединения хроматографа с компьютером (рисунок 8) закрыть диалоговое окно «Настройка параметров программы» и убедиться, что в основном диалоговом окне ПО «Анализатор» все индикаторы «Ошибка» горят зеленым цветом.

Считают, что хроматограф, не оснащенный сенсорным ЖК дисплеем и панелью светодиодов выдержал опробование по п.2.7.2.4, если все индикаторы «Ошибка» ПО «Анализатор» горят зеленым цветом (рисунок 9).

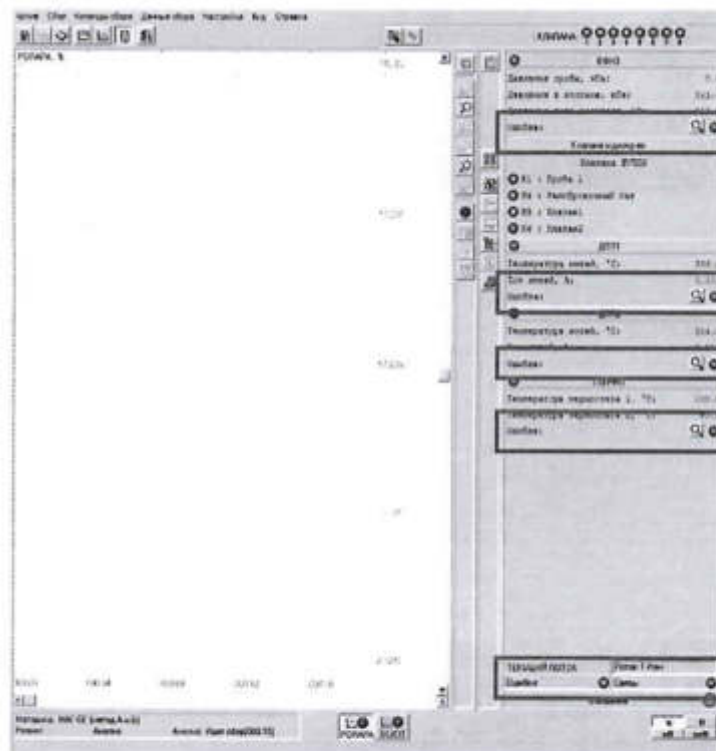


Рисунок 9 – Основное диалоговое окно ПО «Анализатор»

2.8 Проведение проверки

2.8.1 Проверка программного обеспечения

2.8.1.1 Определение соответствия программного обеспечения (ПО) «МАГ» хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01 следует проводить по пункту 1.8.1.1 МП.

2.8.1.2 Определение соответствия ПО «Анализатор» следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC-коды).

Для идентификации ПО необходимо нажать кнопку «Справка», основного рабочего окна программы «Анализатор», выбрать кнопку «О программе...» и на экране откроется диалоговое окно «Справка о программе». При нажатии кнопки «Модули» должна отобразиться таблица с хеш-кодами, рисунок 10.

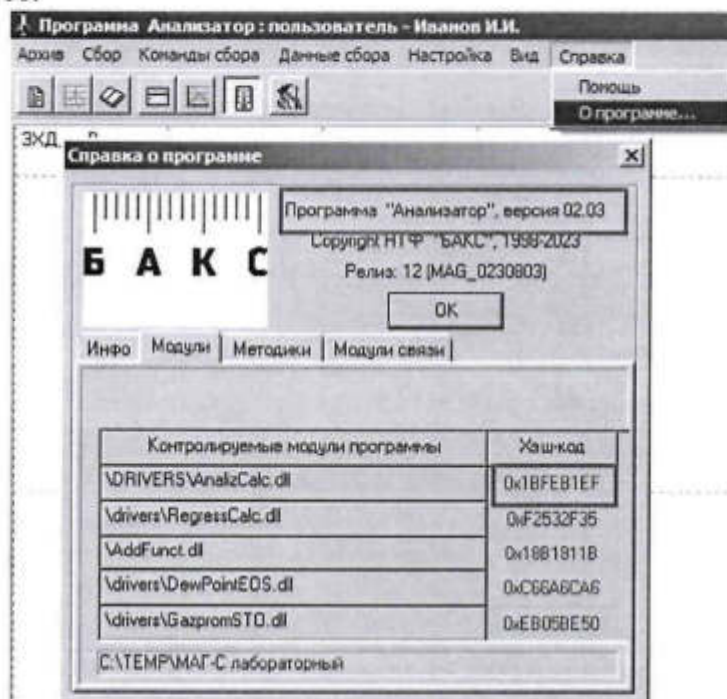


Рисунок 10 – Вид диалогового окна «Справка о программе»

В диалоговом окне «Справка о программе» / «Модули» отображается вся информация о ПО:

- идентификационное наименование ПО;
- номер версии (идентификационный номер) метрологически значимой части ПО;
- цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма метрологически значимой части ПО).

2.8.1.3 Номер версии расчетного модуля проверяют только для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.310-000-01 в комплектации с ДТП, краном-дозатором и программным обеспечением «Анализатор», версия 02.03 с расчетным модулем версией 0x25391C8D.

Номер версии расчетного модуля методики для расчётов по ГОСТ 31371.7 -2020 (методы Б) и ГОСТ 31369-2021 отображается во вкладке «Методики» (рисунок 11).

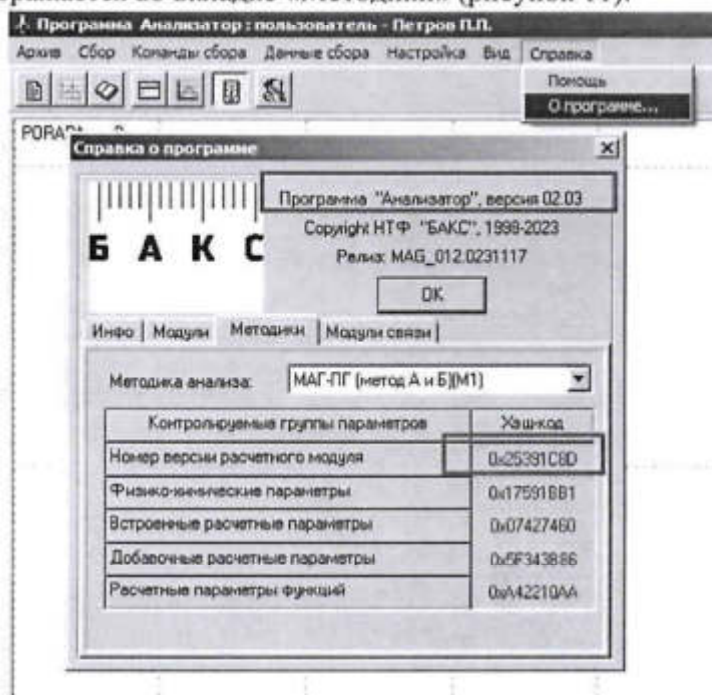


Рисунок 11 – Вид диалогового окна «Справка о программе»

В диалоговом окне «Справка о программе» / «Методики» отображается вся информация о ПО:

- идентификационное наименование ПО;
- номер версии (идентификационный номер) метрологически значимой части ПО;
- номер версии расчетного модуля.

2.8.1.4 Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.8.1, если данные диалогового окна «Справка о программе» / «Модули»/ «Методики» соответствуют данным, приведенным в описании типа на хроматографы.

2.8.2 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов природного газа

2.8.2.1 При выполнении операций поверки следует строго соблюдать все условия и требования измерений, установленные в ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б). Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов природного газа следует проводить после выхода хроматографа на режим. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ПГ проводят с использованием поверочной газовой смеси № 2 ГСО 9299-2009 согласно таблице 8.

Таблица 8 – Метрологические характеристики стандартных образцов ГСО 9299-2009 (ИПГ-13)

Наименование аттестуемой характеристики	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Расширенная неопределенность $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$ ¹⁾
Смесь № 1		
Молярная доля метана (CH_4) ²⁾	остальное	—
Молярная доля этана (C_2H_6)	от 0,0050 до 0,010	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля пропана (C_3H_8)	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля изобутана (и- C_4H_{10})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-бутана (н- C_4H_{10})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля неопентана (нео- C_5H_{12})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля изопентана (и- C_5H_{12})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-пентана (н- C_5H_{12})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-гексана (C_6H_{14})	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля двуокиси углерода (диоксида углерода) (CO_2)	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Молярная доля азота (N_2)	от 0,0050 до 0,010	$0,02 \cdot x + 0,0004$
Молярная доля гелия (He)	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля водорода (H_2)	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля кислорода (O_2)	от 0,0050 до 0,010	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Смесь № 2		
Молярная доля метана (CH_4) ²⁾	остальное	—
Молярная доля этана (C_2H_6)	от 10,0 до 15,0	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля пропана (C_3H_8)	от 3,0 до 6,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля изобутана (и- C_4H_{10})	от 2,0 до 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-бутана (н- C_4H_{10})	от 2,0 до 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля неопентана (нео- C_5H_{12})	от 0,03 до 0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля изопентана (и- C_5H_{12})	от 0,4 до 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-пентана (н- C_5H_{12})	от 0,4 до 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля н-гексана (C_6H_{14})	от 0,4 до 1,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля двуокиси углерода (диоксида углерода) (CO_2)	от 2,0 до 10	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Молярная доля азота (N_2)	от 5,0 до 15	$0,02 \cdot x + 0,0004$
Молярная доля гелия (He)	от 0,07 до 0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля водорода (H_2)	от 0,07 до 0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Молярная доля кислорода (O_2)	от 0,4 до 2,0	$0,03 \cdot x + 0,0004$
¹⁾ Расширенная неопределенность $U(x)$ при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.		
²⁾ Содержание метана в СО определяется как разность между 100 % и суммой молярных долей указанных компонентов.		

2.8.2.2 Допускается периодическую поверку проводить с использованием поверочной газовой смеси с значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 2 ГОСТ 31371.7-2020.

2.8.2.3 Допускается проведение периодической поверки по одному (или нескольким) СО состава природного газа магистрального утвержденного типа, например, ГСО 9307-2009 (ПГМ-6), с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом природном газе. При этом расхождение значений молярной доли компонентов не должно отличаться более допустимых значений, указанных в таблице 2 ГОСТ 31371.7-2020. Метрологические характеристики СО состава природного газа магистрального утвержденного типа должны соответствовать требованиям таблицы В.2.2 ГОСТ 31371.7-2020.

2.8.2.4 Проверку на приемлемое разрешение для двух соседних пиков проводят для следующих пар компонентов:

- азот – метан (канал № 1);
- изобутан – н-бутан (канал № 2);
- гелий – водород (канал № 3);
- азот – кислород (канал № 4).

2.8.2.5 На вход хроматографа при помощи крана-дозатора для газовых проб подают смесь № 2 и продувают кран-дозатор и линию подачи газа. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин. Запускают СО, проводят измерения в соответствии с ГОСТ 31371.7- 2020 (метод Б), регистрируют и обрабатывают хроматограмму в стандартном режиме.

2.8.2.6 На хроматограмме выбирают два соседних пика азот – метан (канал 1) и определяют высоту пиков компонентов и высоту точки пересечения двух пиков.

2.8.2.7 Для определения высоты пика компонента необходимо нажать на компьютерной клавиатуре клавишу «Ctrl» и, удерживая левую кнопку компьютерной мыши, в окне хроматограммы курсором провести перпендикулярную линию от максимума вершины до точки пересечения с нулевой линией. Значение высоты пика фиксируют в единицах шкалы. Выбирают пик с минимальной высотой, h_1 . Аналогичным образом определяют высоту точки пересечения двух соседних пиков h_2 азот – метан и фиксируют значение в единицах шкалы.

2.8.2.8 Операцию по п. 2.8.2.7 повторяют для следующих пар компонентов, указанных в п. 2.8.2.4.

2.8.2.9 Считают, что хроматограф выдержал испытания по п. 2.8.2, если выполняется следующее условие:

$$h_2 \leq 1/3 \cdot h_1$$

2.8.3 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

2.8.3.1 Определение флуктуационных шумов нулевого сигнала

При проведении поверки должны быть выполнены условия, указанные в п. 2.2 МП. Определение флуктуационных шумов нулевого сигнала следует проводить без ввода поверочного образца в хроматограф. Уровень шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитываются.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала (Δ_x^* , В) определяют по формуле

$$\Delta_x^* = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (4)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительность импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на входе усилителя выходного сигнала детектора, ед. изм;

K_{np} – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с эксплуатационной документацией на хроматограф, $K_{np}=1$.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.1, если полученное значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значения $2,0 \cdot 10^{-6}$ В (2,0 мкВ).

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.1, если полученное значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значений, указанных в таблице 9.

Таблица 9 – Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов.

Наименование характеристики	Значение
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детекторов, не более:	
– ДТП, В	$2 \cdot 10^{-6}$
– ЭХД, В	$2 \cdot 10^{-6}$
– ТХД, В	$2 \cdot 10^{-6}$
– ПИД, А	$2 \cdot 10^{-14}$
– ДПР, А	$1 \cdot 10^{-13}$

2.8.3.2 Определение дрейфа нулевой линии за 1 час

При проведении поверки должны быть выполнены условия, указанные в п. 2.2 МП. Определение дрейфа нулевой линии следует проводить в течение 1 ч, регистрируя хроматограмму, без ввода поверочного образца в хроматограф.

За дрейф нулевой линии принимают смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 ч.

Значение дрейфа нулевой линии (Δ_y^* , ед. изм.) определяют по формуле

$$\Delta_y^* = h_k - h_n, \quad (5)$$

где h_n – положение нулевой линии в начале цикла измерения, зарегистрированное на хроматограмме, ед. изм.;

h_k – положение нулевой линии в конце цикла измерения, зарегистрированное на хроматограмме, ед. изм.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.2, если полученное значение дрейфа нулевой линии не превышает значения $1,5 \cdot 10^{-5}$ В/ч (15 мкВ/ч).

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.2, если полученное значение дрейфа нулевой линии не превышает значений, указанных в таблице 10.

Таблица 10 – Дрейф нулевой линии за 1 ч

Наименование характеристики	Значение
Дрейф нулевой линии за 1 ч, не более:	
– ДТП, В	$6 \cdot 10^{-5}$
– ЭХД, В	$1,5 \cdot 10^{-5}$
– ТХД, В	$6 \cdot 10^{-5}$
– ПИД, А	$3 \cdot 10^{-12}$
– ДПР, А	$1 \cdot 10^{-12}$

2.8.3.3 Определение предела детектирования

Определение предела детектирования следует проводить после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 2.2 МП. В качестве поверочной газовой смеси для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01 используют ГСО 10538-2014, согласно таблице 11 МП. Для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01 поверочный стандартный образец (СО) выбирают в зависимости от типа детектора, газа-носителя и способа дозирования пробы, согласно таблице 11 МП.

Определение предела детектирования проводят после выхода хроматографа на рабочий режим. На вход хроматографа подают поверочную смесь, выбранную согласно таблице 11. Жидкие пробы вводят при помощи устройства ввода жидких проб.

Газовые пробы вводят при помощи крана-дозатора для газовых проб, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин.

Запускают поверочную смесь и регистрируют хроматограмму. Смесь вводят в хроматограф не менее 11 раз, фиксируют значения выходного сигнала (площадь пика), значения первой хроматограммы отбрасывают и вычисляют среднее арифметическое значение площади пика ($\bar{S}$, ед. сч.).

Предел детектирования $C_{\min}$ (г/см³) для детекторов ДТП, ТХД и ЭХД рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}}, \quad (6)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

$\bar{S}$ – среднее арифметическое значение площади пика, ед. изм.;

$V_{\text{гн}}$ – расход газа - носителя, см³/с;

Δ_x – экспериментально полученное значение уровня флуктуационных шумов, ед. изм.

Предел детектирования $C_{\min}$ (гС/с) для детектора ПИД рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G \cdot K}{\bar{S}}, \quad (7)$$

где K – коэффициент, учитывающий содержание углерода в контрольном веществе, равный для пропана – 0,817 и для гексана – 0,836.

Массу контрольного компонента при дозировании жидкой пробы $G_{жс}$ определяют по формуле

$$G_{жс} = V_{жс} \cdot C_w \cdot \rho_{жс} \quad (8)$$

где $V_{жс}$ – объем введенной в хроматограф смеси, см^3 ;

C_w – массовая доля компонента, г/г;

$\rho_{жс}$ – плотность смеси ($\text{г}/\text{см}^3$).

Массу контрольного компонента при дозировании газовой пробы G_g (г) определяют по формуле

$$G_g = \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot V_g \cdot C_0}{R \cdot (t + 273,15)} \quad (9)$$

где V_g – объем введенной в хроматограф смеси, см^3 ;

C_0 – объемная доля контрольного компонента, %;

P – атмосферное давление при дозировании образца, Па;

M – молярная масса контрольного компонента, г/моль;

t – температура термостата, $^{\circ}\text{C}$;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{K})$.

Предел детектирования $C_{\min}$ (г/с) для детектора ДПР рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{h \cdot t_{1/2}} \quad (10)$$

где h – высота пика, ед. изм;

$t_{1/2}$ – полуширина пика, с.

Таблица 11 – Метрологические характеристики СО

Тип де- тек- тора	По- ряд- ковый № СО	Тип до- зирую- щего устрой- ства	Газ- носи- тель	Контрольный компонент	Регистраци- онный номер ФИФ	Компонентный со- став	Номинальное значение объемной (молярной) доли или массовой концентрации компо- нента	Единицы измере- ний	Пределы допуска- емой относитель- ной погрешности $\pm \delta$, %
Хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01									
ЭХД	1	Кран- дозатор	Воздух	Этилмеркаптан	10538-2014	Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH) Азот (N ₂)	от 0,00010 до 0,0020 остальное	% об.	8 —
	Хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 при дозировании газовой пробы (кран-дозатор)								
ЭХД	1	Воздух	Воздух	Сероводород	10538-2014	Сероводород (H ₂ S) Метан (CH ₄) или Азот (N ₂)	от 0,0005 до 0,0015 остальное	% мол.	8 —
	2			Этилмеркаптан	10538-2014	Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH) Метан (CH ₄) или Азот (N ₂)	от 0,00010 до 0,0020 остальное	% об.	8 —
	3			Сероводород и этилмеркаптан	10538-2014	Сероводород (H ₂ S) Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH) Метан (CH ₄) или Азот (N ₂)	от 0,0005 до 0,0015 от 0,00010 до 0,0020 остальное	% мол. % об. —	8 8 —
	4	Кран- дозатор	Воздух или ге- лий с подду- вом воздуха	Водород	10540-2014	Водород (H ₂) Азот (N ₂) или аргон (Ar)	от 0,5 до 1,0 остальное	% мол. —	2 —
	5			Пропан	10540-2014	Пропан (C ₃ H ₈) Азот (N ₂) Гелий (He)	от 0,1 до 2,0 от 0,1 до 0,5 остальное	% мол. % мол. —	2 2 —
ДПР	6		Азот	Тетрахлорэтилен	10550-2014	Тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄) Азот (N ₂)	от 4 до 7 остальное	млн ⁻¹ об. (мол.) —	8 —
	7			Пропан	10540-2014	Пропан (C ₃ H ₈) Азот (N ₂) или гелий (He) или аргон (Ar)	от 0,1 до 0,5 остальное	% мол. —	2 —

Продолжение таблицы 11.

Тип де-тек-тора	По-ряд-ковый № СО	Тип до-зирую-щего устрой-ства	Газ-носи-тель	Контрольный компонент	Регистра-ционный номер ФИФ	Компонентный со-став	Номинальное значение объемной (молярной) доли или массовой концентрации компо-нента	Единицы изме-рений	Пределы допуска-емой относитель-ной погрешности ±δ, %
Хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 при дозировании газовой пробы (кран-дозатор)									
ДТП	8	Кран-дозатор	Гелий или во-дород	Азот	10540-2014	Азот (N ₂)	от 0,1 до 0,5	% мол.	2
	9			Пропан	10540-2014	Гелий (He)	остальное	—	—
	10				Азот	10540-2014	Пропан (C ₃ H ₈)	от 0,1 до 2,0	% мол.
				Гелий (He)			остальное	—	—
	11		Водород	10540-2014	Азот (N ₂)	от 0,1 до 0,5	% мол.	2	
					Пропан (C ₃ H ₈)	от 0,1 до 2,0	% мол.	2	
ДТП	12	Аргон или азот	Аргон (Ar)	Гелий (He)	остальное	—	—		
	Водород			от 0,5 до 1,0	% мол.	2			
	13			Азот (N ₂) или аргон (Ar)	остальное	—	—		
Хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 при дозировании жидкой пробы (инжектор-испаритель)									
ДПР	14	Инжек-тор-испари-тель	Азот	Тетрахлорэтилен	Приложение А	Тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄)	от 0,5·10 ⁻⁴ до 2·10 ⁻⁴	мг/см ³	10
	15		Азот или ге-лий	Гексан	Приложение А	Гептан (C ₇ H ₁₆) или октан (C ₈ H ₁₈)	остальное	—	—
ДТП	16		Гелий или во-дород	Пропан	10525-2014	Пропан (C ₃ H ₈)	от 0,1 до 0,5	% мол.	5
	17		Аргон или азот	Гексан	Приложение А	Бутан (C ₄ H ₁₀)	остальное	—	—
						Гексан (C ₆ H ₁₄)	от 0,5 до 1,0	мг/см ³	10
ДТП	18		Аргон или азот	Гексан	Приложение А	Гептан (C ₇ H ₁₆)	остальное	—	—
	Гексан (C ₆ H ₁₄)	от 20 до 25				мг/см ³	10		

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.3, если полученное значение предела детектирования по этилмеркаптану не превышает значения $1,5 \cdot 10^{-10}$ г/см³.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.3, если полученное значение предела детектирования не превышает значений, указанных в таблице 12.

Таблица 12

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования, не более:	
– ДТП по азоту, гексану или пропану с газом-носителем гелий или водород, г/см ³	$4 \cdot 10^{-9}$
– ДТП по водороду или гелию с газом-носителем аргон или азот, г/см ³	$1 \cdot 10^{-9}$
– ДТП по пропану или гексану с газом-носителем аргон или азот, г/см ³	$5 \cdot 10^{-8}$
– ЭХД по сероводороду, г/см ³	$1,5 \cdot 10^{-11}$
– ЭХД по этилмеркаптану, г/см ³	$3 \cdot 10^{-11}$
– ТХД по водороду, г/см ³	$2 \cdot 10^{-10}$
– ТХД по пропану, г/см ³	$5 \cdot 10^{-10}$
– ДПР по тетрахлорэтилену, г/с	$5 \cdot 10^{-13}$
– ПИД по пропану или гексану, гС/с	$2 \cdot 10^{-12}$

2.8.3.4 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала следует проводить после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 2.2 МП. В качестве поверочной газовой смеси для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01 используют ГСО 10538-2014. Для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01, в зависимости от типа детектора, газа-носителя и способа дозирования пробы, СО выбирают согласно таблице 11 МП.

На вход хроматографа подают стандартный образец. Жидкие пробы вводят при помощи устройства ввода жидких проб.

Газовые пробы вводят при помощи крана-дозатора для газовых проб, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин.

В хроматограф запускают поверочную смесь и регистрируют хроматограмму. Смесь вводят в хроматограф не менее 11 раз, фиксируют полученные значения выходного сигнала (площадь пика), значения первой хроматограммы отбрасывают и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ($\bar{S}$, ед. сч.).

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала (σ , %) рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{S} - S_i)^2}{n-1}}, \quad (10)$$

где S_i – значение параметра выходного сигнала (площадь пика), ед. сч.

П р и м е ч а н и е – допускается совмещать данную операцию с определением предела детектирования.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.4, если рассчитанное значение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площадь пика) по этилмеркаптану не превышает 4 %.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.4, если рассчитанное значение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площадь пика) по контрольному компоненту не превышает значений, указанных в таблице 13.

Таблица 13 – Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Наименование характеристики	Значение
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площади пика), %:	
– ДТП при жидкостном дозировании	2
– ДТП при газовом дозировании	1
– ЭХД	2
– ТХД	1
– ДПР при газовом дозировании	2
– ДПР при жидкостном дозировании	4
– ПИД при газовом дозировании	1
– ПИД при жидкостном дозировании	2

2.8.3.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа

Определение изменения выходного сигнала следует проводить после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 2.2 МП. В качестве поверочной газовой смеси для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.360-000-01 используют ГСО 10538-2014, для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01, в зависимости от типа детектора, газа-носителя и способа дозирования пробы, СО выбирают согласно таблице 11 МП.

На вход хроматографа подают поверочный образец. Жидкие пробы вводят при помощи устройства ввода жидких проб.

Газовые пробы вводят при помощи крана-дозатора для газовых проб, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин.

Запускают поверочную смесь и регистрируют хроматограмму. Смесь вводят в хроматограф не менее 3 раз, фиксируют полученные значения выходного сигнала (площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ($\bar{S}_1$, ед. сч.).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении относительного СКО хроматографа по п. 2.8.3.4 МП.

Через 24 ч непрерывной работы хроматографа поверочную смесь вводят в хроматограф не менее 3 раз, фиксируют полученные значения выходного сигнала (площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ($\bar{S}_{24}$, ед. сч.).

Изменение выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа (ν , %) рассчитывают по формуле

$$\nu = \frac{|\bar{S}_1 - \bar{S}_{24}|}{\bar{S}_{24}} \cdot 100 \quad (11)$$

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.360-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.5, если изменение выходного сигнала по этилмеркаптану хроматографа за 24 ч непрерывной работы не превышает 15%.

Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.5, если относительное изменение выходного сигнала по контрольному компоненту за 24 ч непрерывной работы хроматографа не превышает значений, указанных в таблице 14.

Таблица 14 – Относительное изменение выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы

Наименование характеристики	Значение
Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 24 ч непрерывной работы, %, не более:	
– ДТП	2
– ЭХД	4
– ТХД	3
– ПИД	2
– ДПР	5

2.8.3.6 Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа

1) Определение изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы проводят только для хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01.

2) Поверку проводят после выхода хроматографа на режим, условия измерений должны соответствовать п. 2.2 МП.

3) На вход хроматографа подают поверочный образец. Жидкие пробы вводят при помощи устройства ввода жидких проб.

Газовые пробы вводят при помощи крана-дозатора для газовых проб, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом газа от 80 до 120 см³/мин.

Стандартный образец запускают не менее 3 раз, регистрируют каждую хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала (площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ($\bar{S}_1$, ед. сч.).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении относительного СКО хроматографа по п. 2.8.3.4 МП.

4) Через 48 ч непрерывной работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала (площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала, ($\bar{S}_{48}$, ед. сч.).

Относительное изменение выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

$$\nu_{48} = \frac{|\bar{S}_1 - \bar{S}_{48}|}{\bar{S}_{48}} \cdot 100 \quad (12)$$

5) Считают, что хроматограф газовый промышленный МАГ модели КС 50.310-000-01 выдержал поверку по п. 2.8.3.6, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (площадь пика) за 48 ч непрерывной работы хроматографа не превышает значений, указанных в таблице 15.

Таблица 15 – Относительное изменение выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы, не более

Наименование характеристики	Значение
Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 48 ч непрерывной работы, %, не более:	
– ДТП	3
– ЭХД	6
– ТХД	5
– ПИД	3
– ДПР	10

2.8.3.7 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

1) Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят только для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.310-000-01 в комплектации с ДТП, краном-дозатором и программным обеспечением «Анализатор», версия 02.03 с расчетным модулем версией 0x25391C8D.

2) При выполнении операций поверки следует строго соблюдать все условия и требования измерений, установленные в ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б). Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием поверочных газовых смесей №1 и №2 ГСО 9299-2009. Метрологические характеристики стандартных образцов приведены в таблице 8 МП.

3) На вход хроматографа при помощи крана-дозатора для газовых проб подают смесь №1 ГСО 9299-2009 (таблица 8 МП), продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом газа от 80 до 120 см³/мин. Запускают пробу, проводят измерения в соответствии с ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б), регистрируют хроматограмму поверочной смеси. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз. Фиксируют полученные значения выходного сигнала (молярная доля j -го компонента ПГ, %).

4) По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой поверочной смеси рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$\Delta_{ji} = |x_{ji}^{изм} - x_j^{пасп}|, \quad (13)$$

где $x_j^{пасп}$ – паспортное значение молярной доли j -го компонента в поверочном СО, %

$x_{ji}^{изм}$ – измеренное значение молярной доли j -го компонента при i -измерении, %.

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (13).

5) Операцию по п. 3) и п.4) повторяют с поверочной газовой смесью №2.

6) Считают, что хроматограф выдержал поверку, если соблюдается неравенство

$$\Delta_{ji} \leq U(x_j^{пасп}) \quad (14)$$

где $U(x_j^{пасп})$ – абсолютная расширенная неопределенность, рассчитанная по формулам таблицы 1 ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б) для паспортного значения молярной доли j -компонента в СО, %.

2.8.3.8 Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний

1) Проверку времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний проводят только для хроматографов газовых промышленных МАГ модели КС 50.310-000-01 в комплектации с ДТП, краном-дозатором и программным обеспечением «Анализатор», версия 02.03 с расчетным модулем версией 0x25391C8D.

2) При выполнении операций поверки следует строго соблюдать все условия и требования измерений, установленные в ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б). Интервал между автоматической градуировкой хроматографа и измерением должен быть установлен на 1440 мин (24 ч).

3) Определение времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний проводят с использованием одной поверочной газовой смеси (№1 или №2 ГСО 9299-2009, таблица 8 МП).

Примечание – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа по п. 2.8.3.7 МП.

4) На вход хроматографа при помощи крана-дозатора для газовых проб подают поверочную газовую смесь ГСО 9299-2009, таблица 8 МП, продувают кран-дозатор и линию подачи газа газом. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом от 80 до 120 см³/мин. Запускают пробу, проводят измерения в соответствии с ГОСТ 31371.7- 2020 (метод Б), регистрируют

хроматограмму поверочной смеси. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз. Фиксируют полученные значения выходного сигнала (молярная доля j -го компонента ПГ, %). Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j1} , поверочной смеси.

5) Через 23 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по п. 4) (за 1 ч до завершения межградуировочного интервала). Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j24} , через 24 ч непрерывной работы хроматографа.

6) Проверяют приемлемость полученных результатов измерения. Проверку приемлемости двух измерений проводят по значению расхождения r

$$r_j = |x_{j1} - x_{j24}|, \quad (15)$$

где x_{j1} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента, полученное непосредственно после градуировки хроматографа по ГОСТ 31371.7-2020;

x_{j24} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента, полученное через 24 ч непрерывной работы хроматографа.

7) Считают, что хроматограф выдержал проверку по п. 2.8.3.8, если для каждого j -го компонента поверочной газовой смеси полученные значения расхождения r_j не превышают пределов, допускаемых значений r_j^* , вычисляемых по формуле

$$r_j^* = 1,4 \cdot U(x_j^{пасп}), \quad (16)$$

где $U(x_j^{пасп})$ – абсолютная расширенная неопределенность, рассчитанная по формулам таблицы 1 ГОСТ 31371.7-2020 (метод Б) для паспортного значения молярной доли j -компонента в СО, %.

2.8.3.9 Определение метрологических характеристик по документу на методику измерений

1) При проведении периодической поверки хроматографа, эксплуатируемого по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности получаемых результатов измерения в соответствии с процедурами и нормативами контроля, установленными в методике измерений.

2) При выполнении операций поверки следует строго соблюдать все условия и требования измерений, установленные в методике измерения.

3) Поверку хроматографа по п. 2.8.3.9 данной методики поверки следует проводить с использованием стандартных образцов, состав и метрологические характеристики которых приведены в методике измерения.

4) Измерения компонентов состава образцов проводят в соответствии с методикой измерения и регистрируют хроматограмму СО, строго соблюдая все режимы и условия измерений.

5) Полученный результат измерения должен удовлетворять условию:

$$|Y^{изм} - Y^{пасп}| \leq r, \quad (17)$$

где $Y^{изм}$ – измеренное значение содержания компонента в составе газовой или жидкой пробы, ед.изм.;

$Y^{пасп}$ – паспортное значение содержания компонента в СО, ед.изм.;

r – норматив контроля точности, указанный в методике измерений.

3 Оформление результатов поверки

3.1 При проведении поверки составляется протокол в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку, с обязательным указанием в протоколе информации об объеме проведения поверки.

3.2 Хроматограф, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на поверку, оформляют свидетельство о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

3.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и оформляют результаты в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки, по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на поверку, выдают извещение о непригодности установленной формы, с указанием причин непригодности.

3.4 Сведения о результатах поверки хроматографа передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

3.5 Знак поверки хроматографа наносится на свидетельство о поверке в случае его оформления.

Приложение А (обязательное)

Инструкция по приготовлению поверочных растворов для поверки хроматографа газового промышленного МАГ модели КС 50.310-000-01

Настоящая инструкция устанавливает методику приготовления поверочных растворов гексана в гептане и тетрахлорэтилена в гептане, предназначенных для определения метрологических характеристик хроматографа.

Таблица А.1

Поверочный раствор	Контрольное вещество	Компонентный состав	Номинальное значение массовой концентрации компонента	Единицы измерений	Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm \Delta_0$, %
при дозировании жидкой пробы (инжектор-испаритель)					
Поверочная смесь №1	Гексан (C ₆ H ₁₄)	гексан (C ₆ H ₁₄)	от 0,5 до 1,0	мг/см ³	10
		гептан (C ₇ H ₁₆)	остальное		
Поверочная смесь №2	Гексан (C ₆ H ₁₄)	гексан (C ₆ H ₁₄)	от 20 до 25	мг/см ³	10
		гептан (C ₇ H ₁₆)	остальное		
Поверочная смесь № 3	Тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄)	тетрахлорэтилен (C ₂ Cl ₄)	от 0,5 · 10 ⁻⁴ до 2 · 10 ⁻⁴	мг/см ³	10
		гептан (C ₇ H ₁₆)	остальное	—	—
Поверочная смесь № 4	Гексан (C ₆ H ₁₄)	гексан (C ₇ H ₁₆)	от 20 до 25	мг/см ³	10
		гептан (C ₇ H ₁₆) или октан (C ₈ H ₁₈)	остальное	—	—

А.1 Процедура приготовления растворов

А.1.1 Раствор массовой концентрацией от 20 до 25 мг/см³ приготавливают объемно-весовым (гравиметрическим) методом.

А.1.2 Вещества, используемые для приготовления поверочных растворов, выдерживают не менее 2 ч в лабораторном помещении.

А.1.3 Температура окружающей среды при приготовлении поверочных растворов не должна изменяться более чем на 4°С.

А.1.4 Определяют массу m_1 мерной колбы вместимостью 100 см³. Результат взвешивания записывают до первого десятичного знака.

А.1.5 В мерную колбу вносят от 2000 до 2500 мг контрольного вещества и вновь взвешивают колбу m_2 .

А.1.6 Вычисляют массу контрольного вещества m , мг, по формуле

$$m = m_1 - m_2 \quad (\text{А.1})$$

А.1.7 В колбу с контрольным веществом вводят от 20 до 25 см³ растворителя (гептана или октана), перемешивают содержимое и доводят объем раствора до 100 см³. Тщательно перемешивают раствор.

А.1.8 Рассчитывают массовую концентрацию контрольного вещества C_0 , мг/см³ по формуле

$$C_0 = \frac{m}{V}, \quad (\text{А.2})$$

где m - масса контрольного вещества, мг;

V - объем приготовленного раствора, см³.

А.1.9 Раствор с содержанием контрольного вещества от 0,5 до 1,0 мг/см³ или от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мг/см³ приготавливают объемным методом путем последовательного разбавления более концентрированного раствора (от 20 до 25 мг/см³). Массовую концентрацию контрольного вещества рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C_0 V_1}{100}, \quad (\text{A.3})$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_2}{100}, \quad (\text{A.4})$$

$$C_n = \frac{C_{n-1} V_n}{100}, \quad (\text{A.5})$$

где n - номер ступени разбавления исходного поверочного раствора концентрацией C_0 ;

V_1, V_2, V_n - аликвотная доля раствора массовой концентрацией C_0, C_1, C_{n-1} соответственно, мг/см³.

А.1.10 Перед разбавлением рассчитывают значение аликвотной доли раствора $V_1, V_2 \dots V_n$, исходя из заданного значения массовой концентрации контрольного вещества $C_0, C_1 \dots C_{n-1}$ и концентрации разбавляемого раствора.

А.1.11 В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят аликвотную долю разбавляемого раствора, доводят объем приготавливаемого раствора до 100 см³ и тщательно перемешивают.

А.2 Определение массовой концентрации контрольного вещества в поверочных растворах

А.2.1 Определение массовой концентрации контрольного вещества проводят по процедуре гравиметрического приготовления.

А.2.2 Суммарную относительную расширенную погрешность приготовленных растворов рассчитывают по формуле

$$\Delta = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta u_s^0}{\sqrt{3}}\right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta u_k^0}{\sqrt{3}}\right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta u_{II}^0}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{ч.в}}{\sqrt{3}}\right)^2}, \quad (\text{A.6})$$

где Δu_s^0 - относительная погрешность взвешивания, %;

Δu_k^0 - относительная погрешность вместимости колбы, %;

Δu_{II}^0 - относительная погрешность вместимости пипетки, %;

$\Delta u_{ч.в}^0$ - относительная погрешность чистоты веществ, %.

А.3 Хранение поверочных растворов

Поверочные растворы хранят в чистых сухих склянках (колбах) с хорошо притертыми пробками в холодильнике при температуре от 4 °С до 8 °С.

Срок хранения исходного раствора - от 3 до 5 дней, растворы меньших концентраций не более 48 ч.

А.4 Ввод поверочных растворов в хроматограф

А.4.1 Пробу поверочного раствора вводят в хроматограф с помощью инжектора-испарителя. Для этого используют два медицинских шприца объемом не менее 20 см³ каждый, изготовленные из полипропилена или стекла.

Внимание: Поршень полипропиленового шприца не должен иметь резинового уплотнения.

А.4.2 Шприцы должны быть снабжены короткими отрезками гибких трубок, плотно фиксирующимися на носиках шприцев, а также на входном и выходном штуцерах инжектора испарителя.

А.4.3 Один шприц необходимо заполнить поверочным раствором и подсоединить к верхнему штуцеру инжектора-испарителя, второй (пустой) шприц подсоединить к его нижнему штуцеру.

А.4.4 Убедившись, что инжектор-испаритель находится в положении «Отбор», прокачать поверочный раствор через испаритель, подавая его верхним шприцом и одновременно втягивая

нижним. При этом необходимо добиться отсутствия пузырьков газа в растворе на выходе из инжектора-испарителя.

А.4.5 После заполнения дозирующего объема инжектора-испарителя поверочным раствором вышеописанным способом необходимо запустить разовый анализ с помощью программного обеспечения хроматографа.

А.4.6 Повторить п.п. А.4.3-А.4.5 до получения требуемого по МП количества результатов измерения.