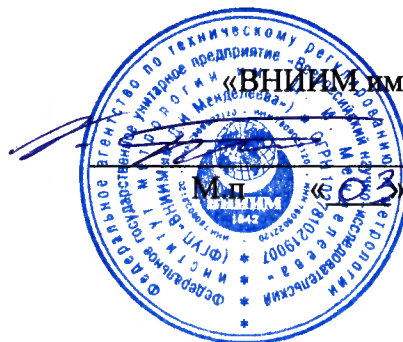


Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

К.В. Гоголинский
04 2017 г



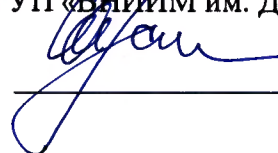
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные «Петрохром-4000»

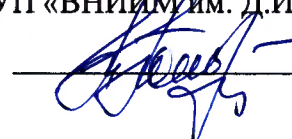
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 242-1022 -2010
(с изменением № 1)

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


Ю.А. Кустиков

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


Т.А. Попова

г. Санкт - Петербург
2017 г.

Настоящая методика поверки распространяется на все хроматографы газовые промышленные «Петрохром-4000» (в дальнейшем хроматографы) как на находящиеся в эксплуатации, так и на вновь выпущенные, предназначенные для определения состава природного газа.

Хроматографы выпускаются в двух исполнениях: исполнение 1 для суммарного определения содержания азота и кислорода в ГГП, исполнение 2 для отдельного определения содержания азота и кислорода.

Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографов при выпуске из производства, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. Операции поверки

1.1 При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование	6.2	Да	Да ¹⁾
- определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов горючего газа природного (ГГП)			
Определение абсолютной погрешности хроматографа	6.3	Да	Да ¹⁾
Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки градуировочной характеристики	6.4	Да	Да ¹⁾
Определение метрологических характеристик по документу на методику измерений	–	Нет	Да ²⁾
Примечания			
1 Проводится при отсутствии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа.			
2 Проводится при наличии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа.			

(Измененная редакция, Изм. № 1)

1.2 Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации» допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам) для определения состава и свойств углеводородных газовых смесей, аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и внедренным на предприятии для данных хроматографов (см. примечания к таблице 1).

(Измененная редакция, Изм. № 1)

1.3 Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа (согласно спецификации) с использованием капиллярной или насадочной колонки.

1.4 Допускается изменять порядок проведения операций поверки, например, сначала провести операции поверки с поверочной смесью ГСО-ПГС №1, а затем с ГСО-ПГС №2.

1.5 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка хроматографа прекращается, и хроматограф признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2. Средства поверки

Таблица 2

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
4.1; 6	Термометр лабораторный ТЛ-4 №2, диапазон измерений (0 – 55)°С, цена деления 0,1°С; ГОСТ 28498-90
4.3; 6	Барометр-анероид БАММ-1. Диапазон измерения от 80 до 110 кПа. ТУ 25-04-1618-72
4.2; 6	Гигрометр психрометрический ВИТ-1, диапазон измерений температур (0-25)°С, диапазон измерений влажности (20-90) %, ТУ 25-11.1645-84
6.2, 6.3	Поверочные газовые смеси (ГСО-ПГС) номер по Госреестру 9299-2009 (ИПГ-13), согласно таблице 3

Примечание – Допускается проведение периодической поверки по одной (или нескольким) ГСО 9307-2009 (ПГМ-6) с молярной долей компонентов, близкой 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 5.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2.1 Все средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, поверочные газовые смеси в баллонах под давлением – действующие паспорта.

2.2 Допускается применение других средств поверки, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

Таблица 3

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta (x)^1$, %
ГСО-ПГС 9299-2009 (ИПГ-13) №1		
Метан (CH ₄)	остальное ²⁾	- 0,0093·x + 0,939
Этан (C ₂ H ₆)	0,005 – 0,08	0,02·x + 0,00008
Пропан (C ₃ H ₈)	0,005 – 0,04	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-C ₄ H ₁₀)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Гексан (C ₆ H ₁₄)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Диоксид углерода (CO ₂)	0,010 – 0,015	0,03·x + 0,0004
Азот (N ₂)/Азот суммарно с кислородом (O ₂)	0,005 – 0,015	0,02·x + 0,0004
Кислород (O ₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,0004
ГСО-ПГС 9299-2009 (ИПГ-13) №2		
Метан (CH ₄)	остальное ²⁾	- 0,0093·x + 0,939
Этан (C ₂ H ₆)	10 – 15	0,02·x + 0,00008
Пропан (C ₃ H ₈)	3 – 6	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-C ₄ H ₁₀)	2,0 – 4	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	2,0 – 4	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-C ₅ H ₁₂)	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-C ₅ H ₁₂)	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-C ₅ H ₁₂)	0,03 – 0,05	0,03·x + 0,00008

Продолжение таблицы 3

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta (x)^1$, %
Гексан (C ₆ H ₁₄)	0,4 – 1,0	0,03·x + 0,00008
Диоксид углерода (CO ₂)	5 – 10	0,03·x + 0,0004
Азот (N ₂) / Азот суммарно с кислородом (O ₂)	10 – 15	0,02·x + 0,0004
Кислород (O ₂)	1,5 – 2,0	0,03·x + 0,0004
¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$. ²⁾ содержание метана в ГСО-ПГС, определяется как разность между 100 % и суммой молярных долей указанных компонентов.		

(Измененная редакция, Изм. № 1)

3. Требования безопасности

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденным постановлением № 11 Госгортехнадзора России от 25.03.2014;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются уполномоченное лицо имеющее удостоверение поверителя, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматографы, ознакомленные ГОСТ Р 52931-2008, ГОСТ 8.578-2014, знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III;
- для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего хроматограф (под контролем поверителя).
- Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации хроматографа.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°C
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) от 20 до 80%
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа
- 4.4. Напряжение питания $24^{+2,4}_{-3,6}$ В

5. Подготовка к поверке

Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- хроматограф и баллоны с ГСО-ПГС должны быть выдержаны при температуре поверки в течение не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;

- обеспечить условия проведения поверки согласно разделу 4 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения «NetChrom» МКУБ.00017-05И и настоящей методикой поверки;
- подготовить хроматограф к работе согласно разделу 6 руководства по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1;
- идентифицировать используемое программное обеспечение по хэш-коду метрологически значимых файлов, рассчитанного по алгоритму MD5. MD5 коды (хэш-коды) должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4

Программа	Контрольный файл	Порядок действий из главного меню программы	Хэш-код
«NetChrom» (Версия 2.1)	NetChromProc.dll	<Сервис>/<Проверка модуля>	da232b2b979bb908fab85b6925117688
«NetChromGas» (Версия 1.2)	FireGasCalc.dll	<Проверка>	bcae90a106cd977e8b9ee42d7d539c67

Примечание – В случае изменения установленного ПО номер версии и/или контрольная сумма ПО сравнивается с номером версии и/или контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

- проверить время проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008 (используемые градуировочные смеси должны содержать молярные доли компонентов близкие к содержанию молярной доли компонентов в поверочной смеси, а время, прошедшее после последней градуировки не должно превышать 24 ч). Если после последней градуировки прошло 24 часа, а также при первичной поверке и после ремонта хроматографа проводят градуировку согласно ГОСТ 31371.7-2008. ПГС – стандартные образцы состава ГПП, например, ГСО 9299-2009 (ИПГ-13), с диапазонами молярной доли компонентов, приведенными в таблице 3.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6. Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

6.1.1 При проведении внешнего осмотра хроматографа должно быть установлено:

- 1) отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;

(Измененная редакция, Изм. № 1)

- 2) наличие маркировки хроматографа, согласно разделу 2 руководства по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1;

- 3) комплектность хроматографа, согласно разделу 4 руководства по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ;

- 4) наличие всех видов крепежа;

- 5) к хроматографу должны быть подведены газы надлежащей чистоты, согласно разделу 1 руководства по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Примечание – Проверку комплектности хроматографа проводят только при первичной поверке при выпуске из производства.

6.1.2 Хроматограф считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

6.2. Опробование

6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГПП проводят с использованием поверочной газовой смеси № 2 (таблица 3).

Примечание – Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной или нескольких поверочных газовых смесей с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5.

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в поверочной газовой смеси и в пробе, %, не более
От 0,001 до 0,1 включ.	±100
Св. 0,1 до 1 включ.	±50
Св. 1 до 10 включ.	±10
Св. 10 до 50 включ.	±5
Св. 50 до 100 включ.	±3

Степень газохроматографического разделения проводить для следующих пар компонентов:

- азот – метан;
- метан – диоксид углерода;
- диоксид углерода – этан;
- н-бутан – неопентан;
- кислород – азот (только для исполнения 2).

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.2.1.2 Подать на вход хроматографа ГСО-ПГС. Выполнить отбор пробы ГСО-ПГС в соответствии с Руководством по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1. Зарегистрировать хроматограмму поверочной смеси.

6.2.1.3 Разрешение двух соседних пиков компонентов определяется по хроматограмме поверочной смеси с помощью программы «NetChrom» по формуле

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{t_y^A - t_y^B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где: t_y^A, t_y^B – времена удерживания компонентов А и В, разрешение R_{AB} которых определяется;

λ_A, λ_B – значения ширины пиков А и В в основании пиков.

6.2.1.4 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГПП, не менее:

- азот – метан 0,75;
- метан – диоксид углерода 1,7;
- диоксид углерода – этан 1,7;
- н-бутан – неопентан 0,8;
- кислород – азот (только для исполнения 2) 2,7.

Если хроматограф не выдержал проверку по п. 6.2, то оператор, обслуживающий хроматограф, согласно руководству эксплуатации на хроматограф, проводит кондиционирование колонки, затем испытания по п. 6.2 повторить. В случае, если хроматограф повторно не прошел проверку по п. 6.2 он признается прошедшим проверку с отрицательным результатом.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.3 Определение абсолютной погрешности

6.3.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием поверочных газовых смесей №1 и №2 ГСО 9299-2009 (ИПГ-13), с диапазонами молярной доли компонентов ГПП приведенными в таблице 3.

Примечание – Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной или нескольких поверочных газовых смесей с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.3.2 На вход хроматографа подать поверочную газовую смесь №1, выполнить отбор пробы ГСО-ПГС в соответствии с Руководством по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1 и провести измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.3.3 Зарегистрировать две последовательные хроматограммы поверочной смеси.

6.3.4 Рассчитать значение абсолютной погрешности по формуле

$$\Delta_{ji} = x_{jd} - x_{ji}, \quad (2)$$

где x_{jd} – действительное значение молярной доли j -го компонента, указанное в паспорте на ГСО-ПГС, %

x_{ji} – измеренное значение молярной доли j -го компонента, %.

6.3.5 За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (2).

6.3.6 Операцию по п.п. 6.3.2 – 6.3.5 повторяют для ГСО-ПГС №2.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.3.7 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если полученное значение абсолютной погрешности для каждой поверочной смеси не превышает пределов, вычисляемых по формулам в таблицы 6.

Таблица 6

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta$, % ¹⁾
Метан (СН ₄)	- 0,0187·x + 1,88
Этан (С ₂ Н ₆)	0,04·x + 0,00026
Пропан (С ₃ Н ₈)	0,06·x + 0,00024
Изобутан (и-С ₄ Н ₁₀)	0,06·x + 0,00024
н-Бутан (н-С ₄ Н ₁₀)	0,06·x + 0,00024
Изопентан (и-С ₅ Н ₁₂)	0,06·x + 0,00024
н-Пентан (н-С ₅ Н ₁₂)	0,06·x + 0,00024
Неопентан (нео-С ₅ Н ₁₂)	0,06·x + 0,00024
Гексаны (С ₆₊ высшие)	0,06·x + 0,00024
Диоксид углерода (СО ₂)	0,06·x + 0,0012
Кислород (О ₂)	0,06·x + 0,0012
Азот (N ₂)/Азот суммарно с кислородом (О ₂)	0,04·x + 0,0013

¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли компонента $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$.
 x – измеренное значение молярной доли компонента газа.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.4 Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки градуировочной характеристики

6.4.1 Проверку времени непрерывной работы хроматографа без корректировки градуировочной характеристики проводят после выхода хроматографа на режим. Установив интервал между автоматическими градуировками 1440 мин (24 ч). Определение проводят по одной из двух поверочных газовых смесей, указанных в таблице 3.

Примечание - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной или нескольких поверочных газовых смесей с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

6.4.2 На вход хроматографа подать поверочную газовую смесь, выполнить отбор пробы ГСО-ПГС в соответствии с Руководством по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1 и провести измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008. Проводят измерения молярной доли компонентов в стандартном образце не менее 2 раз.

6.4.3 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждого измерения рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле (2).

6.4.4 Через 23 ч непрерывной работы хроматографа повторить действия по п.п.6.4.2-6.4.3 данной методики.

Примечание - При проверке времени непрерывной работы хроматографа без корректировки градуировочной характеристики хроматографа допускается использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 6.3 данной методики.

6.4.5 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности хроматографа не превышает пределов, вычисляемых по формулам в таблицы 6.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

7. Оформление результатов поверки

7.1 При проведении поверки составляется протокол результатов поверки. Форма протокола приведена в Приложении А.

7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (далее Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 №1815).

(Измененная редакция, Изм. № 1)

7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 с указанием причин непригодности.

7.4 Знак поверки хроматографа газового промышленного «Петрохром-4000» наносится на свидетельство о поверке.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Хроматограф газовый промышленный «Петрохром-4000»

Зав.№ _____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена
поверка _____

Средства поверки _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____

2. Результаты проверки степени газохроматического разделения компонентов ГГП

3. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа _____

4. Результаты проверки времени непрерывной работы хроматографа без корректировки
градуировочной характеристики

Заключение _____

Поверитель _____
(подпись)