

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ»

С.В. Медведевских

27 02 2017 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

**АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ ОБЩЕЙ РЕНТГЕНАБСОРБЦИОННЫЕ
В ПОТОКЕ НЕФТИ/НЕФТЕПРОДУКТОВ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ NEX ХТ**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 183 -223-2016

Екатеринбург
2017

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА

ФГУП “Уральский научно-исследовательский институт метрологии”
(ФГУП “УНИИМ”)

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ

Терентьев Г.И.

3 УТВЕРЖДЕНА

ФГУП “УНИИМ”

2017 г.

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Операции поверки.....	2
4 Средства поверки.....	2
5 Требования безопасности	3
6 Условия поверки и подготовка к ней.....	3
7 Проведение поверки	4
8 Оформление результатов поверки	9
Приложение А (рекомендуемое) Форма протокола поверки.....	11

Государственная система обеспечения единства измерений
АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ ОБЩЕЙ РЕНТГЕНОАБСОРБЦИОН-
НЫЕ В ПОТОКЕ НЕФТИ/НЕФТЕПРОДУКТОВ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ NEX XT
Методика поверки

МП 183-223-2016

Дата введения 2017 -...-....

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы серы общей рентгеноабсорбционные в потоке нефти/нефтепродуктов при высоком давлении NEX XT (далее – анализаторы NEX XT), производимые фирмой “Applied Rigaku Technologies, Inc.”, США, в том числе выпущенные до 2017 года и находящиеся в эксплуатации, и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок. Анализаторы NEX XT предназначены для экспрессного измерения массовой доли серы общей в потоке нефти/нефтепродуктов.

Интервал между поверками – 2 года.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 8.395-80 ГСИ. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений

ГОСТ 12.3.019-80 Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

ГОСТ 3877-88 Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе

ГОСТ Р 51859-2002 Нефтепродукты. Определение серы ламповым методом

Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минтруда России № 328н от 24.07.2013 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

СанПин 2.6.1.2612-10 (ОСПОРБ-99/2010) «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности»

СанПин 2.6.1.2523-09 (НРБ-99/2009) «Нормы радиационной безопасности».

3 Операции поверки

3.1 При проведении поверки анализаторов NEX XT выполняют операции, указанные в таблице 1.

3.2 При получении отрицательных результатов при проведении любой операции поверку прекращают, анализатор NEX XT признают непригодными к применению.

Т а б л и ц а 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта НД по поверке	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодиче- ской поверке
Внешний осмотр	7.1	Да	Да
Опробование	7.2	Да	Да
Определение характеристик погрешности измерений массовой доли серы общей	7.3	Да	Да

3.3 Поверку анализаторов NEX XT, имеющих несколько поддиапазонов измерений массовой доли серы общей, но используемых на меньшем числе поддиапазонов измерений, допускается проводить на меньшем числе поддиапазонов измерений на основании письменного заявления владельца средства измерений. Соответствующая запись должна быть сделана в свидетельстве о поверке.

4 Средства поверки

4.1 Стандартные образцы (СО) массовой доли серы общей в минеральном масле ГСО 8611-2004 (комплект SMO 10 (HL)). Аттестованные значения массовой доли серы в СО составляют: 0,0000, 0,1000, 0,2000, 0,3000, 0,4000, 0,5000, 0,7500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500, 3,000, 4,000, 5,000 %, Границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 2,0$ % при $P=0,95$.

4.2 Стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле с индексом SMO 10-0,02 из комплекта SMO 10 – ГСО 8610-2004. Аттестованное значение массовой доли серы в СО составляет 0,0200 %. Границы относительной погрешности аттестован

ного значения СО составляют $\pm 3,0\%$ при $P=0,95$.

4.3 Анализаторы рентгенофлуоресцентные лабораторные, внесенные в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и прошедшие поверку в установленном порядке (например, анализатор с регистрационным номером в Государственном реестре средств измерений № 14921-07).

4.4 Рабочая проба нефти/нефтепродукта, отобранная из нефтепровода в месте расположения анализатора NEX ХТ.

Примечания

1 Допускается применение других СО состава и средств измерений, не приведенных в перечне, но обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого СИ с требуемой точностью;

2 СО должны иметь действующие паспорта.

5 Требования безопасности

При проведении поверки соблюдают требования безопасности электрических испытаний и измерений согласно ГОСТ 12.3.019-80, приказа Минтруда России № 328н от 24.07.2013 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», а также требования документов СанПин 2.6.1.2612-10 (ОСПОРБ-99/2010) «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности», СанПин 2.6.1.2523-09 (НРБ-99/2009) «Нормы радиационной безопасности», а также указания по безопасности, изложенные в «Руководстве по эксплуатации» анализатора.

6 Условия поверки и подготовка к ней

6.1 При проведении поверки анализатора NEX ХТ соблюдают нормальные условия измерений по ГОСТ 8.395:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 23 ± 5; |
| - давление, кПа | от 84,0 до 106,7; |
| - относительная влажность воздуха, % | от 30 до 80. |

6.2 Перед проведением поверки проводят подготовку анализатора NEX ХТ к работе в соответствии с «Руководством по эксплуатации».

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности поверяемого анализатора NEX XT требованиям, установленным в эксплуатационной документации (ЭД);
- отсутствие повреждений и дефектов;
- исправность органов управления.

7.2 Опробование

7.2.1 При опробовании необходимо проверить действия органов управления и регулирования, работоспособность анализатора NEX XT в соответствии с ЭД на анализатор.

7.2.2 Проверка программного обеспечения

Программное обеспечение с идентификационным наименованием NEX XT реализовано в пользовательском интерфейсе Siemens TPI77B PLC и Siemens S7-1200 и проверке не подлежит.

7.3 Определение характеристик погрешности измерений массовой доли серы общей

Определение характеристик погрешности измерений массовой доли серы общей проводят с использованием стандартных образцов утвержденного типа по п. 7.3.1 или с использованием лабораторного рентгенофлуоресцентного анализатора в качестве компаратора и рабочей пробы нефти по п. 7.3.2.

7.3.1 Поверку анализатора NEX XT по стандартным образцам (СО) массовой доли серы общей в минеральном масле, указанным в разделе 4, проводят при возможности вывода анализатора из технологической линии контроля потока нефти/нефтепродукта.

Перед заполнением проточной кюветы она промывается растворителем, например, нефразом.

Для поверки требуется не менее 0,5 дм³ стандартного образца одного номинала с аттестованными значениями массовой доли серы в диапазонах от 0,02 до 0,20 % включ. и от 0,20 до 6,00 % включ. Поверку по СО проводят по двум стандартным образцам с аттестованными значениями массовой доли серы общей в указанных диапазонах.

Поверку анализатора в j – ой точке диапазона измерений проводят в следующей последовательности.

7.3.1.1 Определение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений.

Оператор в одинаковых условиях выполняет не менее 3-х измерений массовой доли серы общей в j-м СО из комплекта ГСО, указанного в разделе 4.

По результатам измерений массовой доли серы общей в j-м СО, Y_{ji} , %, рассчитывают среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерений по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}, \quad (1)$$

где \bar{y}_j - среднее арифметическое значение по n результатам измерений массовой доли серы общей в j-ом ГСО, %, вычисляется по формуле

$$\bar{y}_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ji}, \quad (2)$$

n – число измерений массовой доли серы общей в j-м СО

Характеристику случайной составляющей погрешности измерений в относительной форме в j-ой точке диапазона рассчитывают в виде относительного СКО, S_{rj} , %, по формуле

$$S_{rj} = \frac{S_j}{y_j} \cdot 100. \quad (3)$$

Полученное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений массовой доли серы общей на анализаторе NEX XT не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Характеристики погрешности измерений массовой доли серы общей на анализаторе NEX XT

Характеристика погрешности измерений	Поддиапазоны измерений массовой доли серы общей, %	
	От 0,02 до 0,20 включ.	Св. 0,20 до 6,00 включ.
Предел допускаемого значения СКО результата измерений массовой доли серы общей, %	2,0	1,0
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы общей, δ_j , при $P=0,95$, %	$\pm 5,0$	$\pm 3,5$

7.3.1.2 Определение относительной погрешности измерений

Для определения относительной погрешности измерений проводят оценку абсолютной погрешности измерений массовой доли серы общей Δ_{ji} , %, для каждого единичного измерения, U_{ij} , %, j-го СО по формуле

$$\Delta_{ji} = \left| Y_{ji} - Y_{COj} \right|, \quad (4)$$

где Y_{COj} – аттестованное значение массовой доли серы в j-м СО, % (берется из паспорта СО);

U_{ji} – результаты единичных измерений массовой доли серы общей в j-м СО, % (по 7.3.1.1).

В относительной форме погрешность каждого единичного измерения массовой доли серы общей в j-ом стандартном образце (СО), δ_{ji} , %, на поверяемом анализаторе NEX XT рассчитывают по формуле

$$\delta_{ji} = \frac{\Delta_{ji}}{Y_{COj}} \cdot 100. \quad (5)$$

Относительная погрешность измерений массовой доли серы общей в j-ой точке диапазона измерений на анализаторе NEX XT SA при поверке по стандартным образцам не должна превышать значений, указанных в таблице 2.

7.3.2 При отсутствии возможности вывода анализатора NEX XT из технологической линии контроля потока нефти/нефтепродукта поверку проводят с использованием лабораторного рентгенофлуоресцентного анализатора в качестве компаратора, рабочей пробы нефти/нефтепродукта, с выполнением измерений массовой доли серы общей в пробе по методу сравнения с использованием стандартных образцов, приведенных в разделе 4.

Для этого выполняют следующие операции:

- переводят анализатор NEX XT из автоматического режима работы в ручной;
- останавливают поток нефти/нефтепродукта, инициализируя закрытие обоих отсекающих клапанов;
- на поверяемом анализаторе NEX XT проводят два параллельных определения массовой доли серы в нефти/нефтепродукте;
- отбирают пробу нефти/нефтепродукта через ручной осушающий клапан. При этом первые 0,5 литра сливаемой нефти/нефтепродукта не отбирают. В качестве рабочей пробы берут вторые 0,5 литра нефти/нефтепродукта (пробу нефти/нефтепродукта рекомендуется отбирать в герметично закрываемый сосуд);
- отобранную рабочую пробу нефти/нефтепродукта анализируют на содержание серы

общей на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе (компараторе), используя метод сравнения со стандартными образцами с известными значениями массовой доли серы. Из комплекта стандартных образцов, указанных в разделе 4, выбирают два стандартных образца с аттестованными значениями массовой доли серы, близкими к содержанию серы в рабочей пробе, проанализированной поверяемым анализатором NEX XT (с большей и меньшей стороны значений массовой доли серы).

На лабораторном анализаторе (компараторе) проводят два параллельных измерения массовой доли серы общей (аналитического сигнала) в выбранном СО состава и два параллельных измерения массовой доле серы общей (аналитического сигнала) в отобранной рабочей пробе.

Массовую долю серы общей в рабочей пробе нефти/нефтепродуктах, $Y_{\text{лаб}j}$, проанализированную на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе с использованием первого выбранного СО состава по методу сравнения, рассчитывают по формуле

$$Y_{\text{лаб}i} = \frac{Y_{1\text{CO}} \cdot C_{1\text{лаб}i}}{C_{1\text{CO}i}}, \quad (12)$$

где $Y_{1\text{CO}}$ – массовая доля серы общей в первом выбранном СО состава, % (берется из паспорта на СО);

$C_{1\text{лаб}i}$ и $C_{1\text{CO}i}$ – значения аналитического сигнала (массовая доля серы), %, от рабочей пробы нефти и первого СО состава соответственно в i -м параллельном измерении.

Массовую долю серы общей в рабочей пробе нефти/нефтепродуктах, $Y_{\text{лаб}j}$, проанализированную на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе с использованием второго выбранного СО состава по методу сравнения, рассчитывают по формуле

$$Y_{\text{лаб}i} = \frac{Y_{2\text{CO}} \cdot C_{2\text{лаб}i}}{C_{2\text{CO}i}}, \quad (13)$$

где $Y_{2\text{CO}}$ – массовая доля серы общей во втором выбранном СО состава, % (берется из паспорта на СО);

$C_{2\text{лаб}i}$ и $C_{2\text{CO}i}$ – значение аналитического сигнала (массовая доля серы), %, от рабочей пробы нефти и второго СО состава соответственно в i -м параллельном измерении.

Рассчитывают расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей в рабочей пробе, полученными на анализаторе NEX XT и с использованием метода сравнения по j -му СО на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе по формуле

$$\Gamma_j = Y_{\text{max}j} - Y_{\text{min}j}, \quad (14)$$

где $Y_{\max j}$ – максимальное значение массовой доли серы общей в рабочей пробе, полученное по результатам измерений на анализаторе NEX XT (лабораторном анализаторе с использованием СО), %;

$Y_{\min j}$ – минимальное значение массовой доли серы общей в рабочей пробе, полученное по результатам измерений на анализаторе NEX XT (лабораторном анализаторе с использованием СО), %.

Расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей в рабочей пробе, найденные по формуле (14), по результатам измерений на анализаторе NEX XT, $r_j(\Pi)$, %, и на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе, $r_j(\text{лаб})$, %, не должны превышать значений, рассчитываемых по формуле раздела 10 ГОСТ Р 51947

$$r_j(\Pi) = 0,02894 \cdot (Y_{\Pi j} + 0,1691), \quad (15)$$

$$r_j(\text{лаб}) = 0,02894 \cdot (Y_{\text{лаб},j} + 0,1691). \quad (16)$$

По рассчитанному по формуле (14) значению расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей находят значение СКО результата измерений на анализаторе NEX XT по формуле

$$S_{nj} = \frac{r_{nj}}{2,77}, \quad (17)$$

и переводят его в относительную форму по формуле

$$S_{nr} = \frac{S_{nj}}{Y_{nj}} \cdot 100, \quad (18)$$

которое не должно превышать значения СКО, приведенного в таблице 2 для соответствующей точки диапазона измерений.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений массовой доли серы общей на анализаторе NEX XT и обозначают его $Y_{\Pi j}$, и среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений массовой доли серы общей с использованием метода сравнения по первому СО массовой доли серы общей на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе в j – ой точке диапазона измерений и обозначают его $Y_{\text{лаб},j1}$ и по второму СО и обозначают его $Y_{\text{лаб},j2}$.

Оценку абсолютной погрешности результатов измерений массовой доли серы общей, выполняемых на анализаторе NEX XT в j – ой точке диапазона измерений по первому СО, проводят по формуле

$$\Delta_{nj1} = \left| Y_{\text{лаб},j1} - Y_{nj} \right| \quad (19)$$

и по второму СО по формуле

$$\Delta_{nj2} = \left| Y_{\text{лаб}j2} - Y_{nj} \right|. \quad (20)$$

Полученные значения Δ_{nj1} и Δ_{nj2} переводят в относительную форму, δ_{nj1} , %, и δ_{nj2} , %, по формулам (20) и (21)

$$\delta_{nj1} = \frac{\Delta_{nj1}}{Y_{nj}} \cdot 100, \quad (21)$$

$$\delta_{nj2} = \frac{\Delta_{nj2}}{Y_{nj}} \cdot 100, \quad (22)$$

которые не должны превышать пределов допускаемой относительной погрешности, δ_j , приведенных в таблице 2 для j -го интервала измерений.

Если значение $\delta_{nj1} \leq \delta_j$, и $\delta_{nj2} \leq \delta_j$, то поверяемый анализатор NEX XT признают пригодным к применению.

П р и м е ч а н и е: допускается оценку пригодности к применению поверяемого анализатора NEX XT проводить по методу сравнения по одному СО, если его аттестованное значение наиболее близко к значению массовой доли серы общей в рабочей пробе.

7.3.3 На основании письменного заявления владельца средства измерения, как использующего его в ограниченном диапазоне измерений, в свидетельстве о поверке указывают конкретное значение проверенного поддиапазона измерений массовой доли серы общей или интервал значений массовой доли серы общей, охваченный двумя СО массовой доли серы, используемыми при поверке по методу сравнения с учетом их границ погрешности аттестованного значения.

8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки заносят в протокол поверки, форма которого приведена в рекомендуемом приложении А. Протокол поверки хранят до следующей поверки.

8.2 Положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке». Знак поверки в виде клейма наносится на свидетельство о поверке.

8.3 В случае отрицательных результатов поверки анализатор NEX XT признают не-

пригодным к применению, свидетельство о предыдущей поверке аннулируют и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

Ведущий научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»



Г.И. Терентьев

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № _____
от « ____ » _____ 20__ г.

Наименование и тип прибора _____

Принадлежит _____

Дата выпуска, зав. № _____

Изготовитель _____

Средства поверки:

- стандартные образцы массовой доли серы общей в минеральном масле, комплект SMO 10 (HL) – ГСО 8611-2004. Аттестованные значения массовой доли серы в СО составляют: 0,0000, 0,1000, 0,2000, 0,3000, 0,4000, 0,5000, 0,7500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500, 3,000, 4,000, 5,000 %, границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 2,0$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле с индексом SMO 10-0,02 % из комплекта SMO 10 – ГСО 8610-2004, аттестованное значение массовой доли серы в СО составляют 0,02 %, границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 3,0$ % при $P=0,95$;

- анализатор рентгенофлуоресцентный лабораторный типа ..., номер по государственному реестру средств измерений № ..., зав. №..., свидетельство о поверке № ..., выдано (кем ...), дата выдачи и срок действия;

- рабочая проба нефти/нефтепродукта, отобранная из нефтепровода в месте расположения анализатора NEX XT и проанализированная им.

Условия поверки _____

Методика поверки _____

Наименование и шифр методики измерений _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1 Внешний осмотр _____

2 Опробование _____

3 Определение погрешности измерений массовой доли серы общей по стандартным образцам состава

Таблица А.1

Номер измерения	Массовая доля серы общей, %	
	0,02-0,20	0,20-6,00
1		
2		
3		
Среднее		
СКО		
СКО относительное, %		
Погрешность		
Погрешность отн., %		

Выводы: полученные значения случайной составляющей относительной погрешности (СКО относительное) и относительной погрешности измерений массовой доли серы общей в исследованных точках диапазона измерений не превышают (превышают) величин, указанных в таблице 2 настоящей методики поверки.

4 Определение погрешности измерений массовой доли серы общей в потоке по рабочей пробе нефти/нефтепродукта, проанализированной анализатором NEX XT (А) и лабораторным рентгенофлуоресцентным анализатором (в качестве компаратора) с использованием метода сравнения и двух стандартных образцов категории ГСО (Б1 и Б2).

Таблица А.2

Результаты измерений массовой доли серы, %			$r_j, \%$	$r_{\text{расч.}j}, \%$	$S_{\text{п}j}(\text{отн.}), \%$	$\delta_{\text{п}j}, \%$	$\delta_j, \%$
Y_{1j}	Y_{2j}	Среднее значение					
А							
Б1							
Б2							

Выводы: Расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей, $r_j, \%$, найденные по формуле (14) МП 183-223-2016, не превышают (превышают) значений, $r_{\text{расч.}j}, \%$, рассчитываемых по формуле раздела 10 ГОСТ Р 51947, полученные

значения СКО случайной составляющей относительной погрешности и относительной погрешности измерений массовой доли серы общей в исследованном интервале измерений не превышают (превышают) величин, указанных в таблице 2 настоящей методики поверки.

Заключение:

Анализатор NEX XT, заводской номер годен (не годен) к применению.

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности)

№ _____ от _____ .

Срок действия свидетельства до _____ .

Поверитель

(Ф. И. О.)

Организация, проводившая поверку