

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ООО «Эмерсон»

«Эмерсон»

27.05.2013 г. Ф. Вандерплатце



УТВЕРЖДАЮ

Руководитель
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им.
Д.И.Менделеева»

Н.И.Ханов

31.05.2013 г.



Хроматографы газовые промышленные

моделей 500, 700 и 700XA

Методика поверки

МП 242-1615-2013

Руководитель отдела
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Л.А. Конопелько

Старший научный сотрудник
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

М.А. Мешалкин

Старший научный сотрудник
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Т.А. Попова

Санкт - Петербург
2013 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные:

- моделей 500 и 700 в комплектации с детекторами по теплопроводности для автоматического определения состава газа горючего природного (ГГП) в соответствии с ГОСТ 31371.7-2008 (часть 1);
- моделей 500, 700 и 700ХА в комплектации с пламенно-фотометрическими детекторами (ПФД) для автоматического определения серосодержащих соединений в углеводородсодержащих газовых средах, в том числе ГГП в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53367-2009 (часть 2);
- моделей 500, 700 и 700ХА универсального назначения для автоматического определения органических и неорганических компонентов газовых смесей в комплектации с детекторами по теплопроводности (ДТП) и /или пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) и /или пламенно-фотометрическими детекторами (ПФД) (часть 3);
- моделей 500, 700 и 700ХА в комплектации с ДТП для автоматического определения компонентного состава сжиженных углеводородсодержащих сред, в том числе сжиженных углеводородных газов (СУГ) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54484-2011 (часть 4);
- модели 700ХА для определения углеводородов с длиной углеродной цепочки от С₁ до С₁₃ и постоянных газов, входящих в состав нестабильного газового конденсата (НГК) (часть 5),

изготовленные на следующих заводах «Emerson Process Management/Rosemount Analytical, Inc.», США, «Emerson Process Management Ltd», Великобритания и «Emerson Process Management GmbH&Co.OHG», Германия. Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки прибора перед вводом в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год.

Часть 1

Хроматографы газовые промышленные
моделей 500 и 700 в комплектации с детекторами по теплопроводности
для автоматического определения состава газа горючего природного в
соответствии с требованиями ГОСТ 31371.7 - 2008

1.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1.1 При проведении поверки хроматографа должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	1.6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов газа горючего природного (ГГП)	1.6.2
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	1.6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	1.6.4
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	1.6.5
6.	Определение основной погрешности аналогового выхода	1.6.6

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

1.1.3 Допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, регламентирующим определение состава и свойств углеводородных газовых сред.

1.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1.2.1 Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °C, цена деления 0,1 °C.

1.2.2 Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).

1.2.3 Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ).

1.2.4 Миллиамперметр постоянного тока по ГОСТ 8711-78, класс точности 0,1, верхний предел измерений 30 мА.

1.2.5 Образцовая катушка сопротивления Р 331, класс точности 0,01, сопротивление 100 Ом.

1.2.6 Магазин сопротивлений Р 4831, класс точности 0,02/210-6, сопротивление до 111111,1 Ом.

1.2.7 Вольтметр универсальный Щ 31, предел допускаемой основной погрешности 0,015% при измерении тока 5 мА.

1.2.8 Проверочные газовые смеси – Стандартные образцы ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). Диапазоны молярной доли компонентов газа горючего природного в таблице 2.

Таблица 2.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)$, %
Смесь № 1		
Метан (CH_4)	98,7 – 99,6	- 0,0093· x + 0,939 ²⁾ - 0,0012· x + 0,15 ³⁾
Этан (C_2H_6)	0,02 – 0,08	0,02· x + 0,00008
Пропан (C_3H_8)	0,01 – 0,04	0,03· x + 0,00008
Изобутан (и- C_4H_{10})	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
н-Бутан (н- C_4H_{10})	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
Изопентан (и- C_5H_{12})	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
н-Пентан (н- C_5H_{12})	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео- C_5H_{12})	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
Гексаны (C_6H_{14}) / C_{6+} высшие ⁴⁾	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,00008
Диоксид углерода (CO_2)	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,0004
Азот (N_2) (суммарно с кислородом (O_2) и аргоном (Ar))	0,25 – 0,75	0,02· x + 0,0004
Кислород (O_2)	0,005 – 0,015	0,03· x + 0,0004
Смесь № 2		
Метан (CH_4)	49-74	- 0,0093· x + 0,939 ²⁾ - 0,0012· x + 0,150 ³⁾
Этан (C_2H_6)	10,0 – 15,0	0,02· x + 0,00008
Пропан (C_3H_8)	3,0 – 6,0	0,03· x + 0,00008
Изобутан (и- C_4H_{10})	2,0 – 4,0	0,03· x + 0,00008
н-Бутан (н- C_4H_{10})	2,0 – 4,0	0,03· x + 0,00008
Изопентан (и- C_5H_{12})	0,4 – 2,0	0,03· x + 0,00008
н-Пентан (н- C_5H_{12})	0,4 – 2,0	0,03· x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео- C_5H_{12})	0,03 – 0,05	0,03· x + 0,00008
Гексаны (C_6H_{14}) / C_{6+} высшие ⁴⁾	0,4 – 1,5	0,03· x + 0,00008
Диоксид углерода (CO_2)	2,0 – 4,0	0,03· x + 0,0004
Азот (N_2) (суммарно с кислородом (O_2) и аргоном (Ar))	5,0 – 10,0	0,02· x + 0,0004
Кислород (O_2)	0,4 – 2,0	0,03· x + 0,0004

¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

²⁾ Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.

³⁾ Формула применяется при определении молярной доли метана в прямую.

⁴⁾ Суммарное значение молярной доли углеводородов C_{6+} высшие не должно превышать 1,5 %.

1.2.5 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

1.2.6 Допускается проведение поверки по ГСО 9307-2009 (ПГМ-6) с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

1.2.7 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - действующие паспорта.

1.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

1.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °C;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
при относительной влажности воздуха	до 80 %;
напряжение питания	(230 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

1.3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

1.3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

1.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать «Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ03-576-03), утвержденным постановлением № 91 Госгортехнадзора России от 11.06.2003;
- сброс газа при проверке хроматографа по ГСО-ПГС должен осуществляться за пределы помещения согласно «Правилам безопасности систем газораспределения и газопотребления» (ПБ12-529-03), утвержденным постановлением № 9 ГТН РФ от 18.03.2003 и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и 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.

1.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф 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 пункту 1.3 настоящей методики поверки;
 - ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
 - проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
 - проверить дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008.

1.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

1.6.1 Внешний осмотр

1.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
 - правильность установки прибора;
 - соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;
 - правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
 - четкость маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
 - исправность средств управления, настройки и коррекции.

Считается, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

1.6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

1.6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 1.3 данной методики.

Определение следует проводить с использованием поверочной газовой смеси (ПГС) № 2.

П р и м е ч а н и е - Допускается использование поверочной газовой смеси с значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе.

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- азот – метан;
 - метан – диоксид углерода;
 - н-бутан – неопентан.

1.6.2.2 На вход хроматографа подают ПГС и продувают линию подачи газа. Запускают смесь и регистрируют хроматограмму.

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 А и В, разрешение R_{AB} которых определяется, с;

$\lambda_{0.5A}$, $\lambda_{0.5B}$ – значения ширины пиков А и В на половине высоты, см.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.2, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП не менее:

- азот -- метан 0,6:

- метан – диоксид углерода 5,0;
- н-бутан – неопентан 1,0.

1.6.3 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия программного обеспечения (ПО «Emerson») следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC – коды) программного обеспечения.

Для визуализации параметров работы хроматографов моделей 500 и 700 используется программное обеспечение MON 2000. Информация о номере версии и фактической контрольной сумме (CRC-коды) ПО содержится в отчете анализа пробы. Отчет анализа представлен на рисунке 1.

```

Sheet_h20-001.txt - AkePad
Файл Правка Поиск Кодировки Настройки Справка
Analysis

Date-Time: 03/05/13 09:51 Analysis Time: 10 Cycle Time: 20
Stream: 1 Stream 1 Mode: ANLY Cycle Start Time: 09:50
Analyzer: Model 700 Strm Seq:2 Номер версии ПО
Emerson Process Management BOS Rev: 246
APP CRC: 14356 Контрольная
Primary Secondary сумма (CRC)
Reference Temperature - Combustion DEGC 20.00 25.00
Reference Temperature - Metering DEGC 20.00 0.00
Calorific Value - Units MJ/m3 MJ/m3

Component Mole Relative Superior CV Inferior CV
Name Percent Density Pri Units Pri Units
n-HEXANE 0.0910 0.0027 0.1589 0.1472
PROPANE 10.5000 0.1599 9.7004 8.9275
i-BUTANE 2.2000 0.0442 2.6268 2.4244
n-BUTANE 4.1000 0.0823 4.9112 4.5339
NEOPENTANE 0.0010 0.0000 0.0015 0.0014
i-PENTANE 0.8400 0.0209 1.2340 1.1412
n-PENTANE 0.7600 0.0189 1.1186 1.0347
NITROGEN 1.1000 0.0106 0.0000 0.0000
METHANE 63.5020 0.3518 23.5469 21.2099
CARBON DIOXIDE 0.8000 0.0122 0.0000 0.0000
ETHANE 16.0000 0.1661 10.3959 9.5126
WATER 0.1000 0.0006 0.0018 0.0000
*HELIUM 0.0060 0.0000 0.0000 0.0000
TOTALS 100.0000 0.8702 53.6424 48.8839

** indicates user-defined components

Primary Compressibility Factor [Z] @ 1.01325 BARS & 20.0 DEG. C = 0.99490

Base Pressures 1.01325
Real Superior CV - Dry - Primary = 53.9696 MJ/m3
Real Inferior CV - Dry - Primary = 49.1837 MJ/m3
Real Inferior CV - Act - Primary = 49.1346 MJ/m3
Real Relative Density Gas - Primary = 0.8743
Real Gas Density - Primary = 1.0531 kg/m3
Real Wobbe index - Sup - Primary = 57.7185 MJ/m3

```

Рисунок 1.

Отчет анализа.

Метрологически значимой частью ПО «Emerson» являются номера версии основной операционной системы (модуль ПО с расширением *.bos) и контрольные суммы (CRC) файлы применения (модуль ПО с расширением *.app). Версии ПО и контрольные суммы различаются в зависимости от применяемых типов процессорных плат и конкретной конфигурации

хроматографа с одним или двумя детекторами. Версии основной операционной системы (*.bos) и контрольные суммы файлов применения (*.app) приведены в таблице 3.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.3, если в отчете анализа поверочной газовой смеси, указанный номер версии и CRC-коды соответствуют данным, указанным в таблице 3.

Таблица 3.

(в соответствии со Свидетельством об аттестации программного обеспечения № 242/ПО-10-2011 от 30 сентября 2011 г.).

Наименование программного обеспечения		Идентификационное наименование ПО	Номер версии (идентификационный номер) ПО	Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма)	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	
	Тип процессорной платы					
Операционная система хроматографов	6117	Базовая операционная система BOS	BOS rev. 246	-	-	
	LX800 (16bit)		BOS rev. 346			
	LX800 (32bit)		BOS rev. 446			
Файл применения хроматографов модели 700						
с одним детектором	16 bit	700_Gost6976_S_16_303.app	-	14358	CRC*	
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_16_303.app	-	24187		
с одним детектором	32bit	700_Gost6976_S_32_403.app	-	19018		
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_32_403.app	-	28800		
Файл применения хроматографов модели 500						
с одним детектором	16 bit	2350A_Gost6976_S_16_303.app	-	57		
с двумя детекторами	16 bit	2350A_Gost6976_D_16_303.app	-	23741		
с одним детектором	32 bit	2350A_Gost6976_S_32_403.app	-	447		
с двумя детекторами	32 bit	2350A_Gost6976_D_32_403.app	-	26273		
Операционная система хроматографов модели 700ХА						
		Базовая операционная система BOS	2.0.12		CRC32	

* CRC представлена в десятичной системе счисления и приведена к знаковым 2-х байтовым (для 16 bit платы) и 4-х байтовым (для 32 bit платы) целым числам

В случае изменения установленного программного обеспечения, номер версии и контрольную сумму, указанные в таблице 3, сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

1.6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

1.6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 1.3 данной методики. Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием поверочных газовых смесей №1 и №2 ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). Диапазоны молярной доли компонентов ГГП приведены в таблице 2.

П р и м е ч а н и е - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП, в случае, если значение молярных долей компонентов в анализируемом потоке газа не отличается от среднегодового значения более чем на значения, приведенные в таблице 4.

Таблица 4.

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочной 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

1.6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371-2008. Запускают пробу и регистрируют хроматограмму ПГС.

1.6.4.3 Операцию по п. 1.6.4.2 повторить.

1.6.4.4 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле:

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

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

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

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

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.4, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 5.

Таблица 5.

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta$, % ¹⁾
Метан	$-0,0187 \cdot x + 1,88^{2)}$ $0,0023 \cdot x + 0,29^{3)}$
Этан	$0,04 \cdot x + 0,00026$
Пропан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изобутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Бутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изопентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Пентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
2,2-Диметилпропан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гексаны (C6+высшие)4)	$0,06 \cdot x + 0,00024$

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta, \%, {}^1)$
Диоксид углерода	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Азот (суммарный пик с кислородом и аргоном)	$0,04 \cdot x + 0,0013$
Кислород (суммарно с Ar)	$0,06 \cdot x + 0,0012$

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

²⁾Формула применяется при определении молярной доли метана по разности;

³⁾Формула применяется при определении молярной доли метана в прямую;

⁴⁾Суммарное значение молярной доли углеводородов C_{6+} не должно превышать 1,5%;
 x – измеренное значение молярной доли компонента ГГП.

1.6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.

1.6.5.1 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа следует проводить после выхода хроматографа на режим. Определение проводят с использованием двух поверочных газовых смесей указанных в таблице 2.

П р и м е ч а н и е - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП, в случае, если значение молярных долей компонентов в анализируемом потоке газа не отличается от среднегодового значения более чем на значения, приведенные в таблице 4.

1.6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371-2008. Запускают контрольную смесь и регистрируют хроматограмму смеси. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

1.6.5.3 Через 24 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по пункту 1.6.5.2 данной методики.

1.6.5.4 Фиксируют измеренные значения молярной доли компонента и вычисляют абсолютную погрешность по формуле (2) для обоих измерений. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (2).

П р и м е ч а н и е - При определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа возможно использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 1.6.4.1 данной методики.

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 5.

1.6.6 Определение основной погрешности аналогового выхода

1.6.6.1 Определение основной погрешности аналогового выходного сигнала каждого измеряемого параметра хроматографа в рабочем диапазоне измерений производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 1.3 данной методики.

1.6.6.2 Производят конфигурацию и настройку аналогового выхода каждого измеряемого параметра (концентрации компонентов: метана, азота и углекислого газа, относительную плотность и низшую теплоту сгорания) в соответствии с п. 5.10 Руководства пользователя по программному обеспечению MON2000. При этом диапазоны измерения выбирают минимально возможные на основании анализа диапазона изменений концентрации компонентов газа и расчетных физико-химических величин за год.

1.6.6.3 Подключают сигнальный кабель аналоговых выходов в клеммной колодке хроматографа в соответствии с Руководством по эксплуатации хроматограф газовый промышленный модель 500 п. 3.4.7 или Руководством по эксплуатации хроматограф газовый промышленный модель 700 п.3.4.9 в зависимости от типа поверяемого хроматографа.

1.6.6.4 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371-2008 в режиме единичного измерения. После окончания цикла анализа регистрируют величину аналогового выходного сигнала измеряемых параметров на соответствующих клеммах клеммной колодки аналоговых выходов. Измерение выходного сигнала, может, производится по миллиамперметру или по падению напряжения на образцовом сопротивлении.

1.6.6.5 Операцию измерения ПГС повторяют.

1.6.6.6 Рассчитывают величину измеряемого параметра на основании измерений выходного сигнала по формуле:

$$n_{ji} = \Pi_n + (I_{ji} - 4) \cdot (\Pi_e - \Pi_n)/16, \quad (3)$$

где n_{ji} – измеренное значение молярной доли j -го компонента, %, низшая теплота сгорания, относительная плотность;

I_{ji} - измеренное значение тока аналогового сигнала измеряемого параметра;

Π_e - значение верхней границы диапазона измерения параметра;

Π_n - значение нижней границы диапазона измерения параметра.

На основании полученных результатов измерения молярной доли компонентов и физико-химических параметров для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле:

$$\Delta_{ji} = n_{j\delta} - n_{ji}, \quad (4)$$

где: $n_{j\delta}$ – действительное значение молярной доли j -го компонента, указанное в паспорте на ГСО-ПГС, %

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

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (4).

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.6, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 5 и таблиц М2, М3 ГОСТ 31369-2008.

П р и м е ч а н и е - Определение основной погрешности аналогового выхода выполняется только в том случае, если данные сигналы используются для передачи информации в вычислители расхода.

1.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

1.7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.

1.7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Часть 2

Хроматографы газовые промышленные
моделей 500, 700 и 700ХА в комплектации с пламенно-фотометрическим
детектором для автоматического определения серосодержащих компонентов в
углеводородсодержащих газовых средах, в том числе газе горючем природном в
соответствии с требованиями ГОСТ 53367 - 2009

2.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

2.1.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 6.

Таблица 6.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	2.6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков серосодержащих компонентов в газе горючем природном (ГГП)	2.6.2
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	2.6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	2.6.4
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	2.6.5

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

2.1.3 Допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, регламентирующим определение серосодержащих компонентов в составе газовых смесей.

2.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.2.1 Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °C, цена деления 0,1 °C.

2.2.2 Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).

2.2.3 Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ).

2.2.4 Поверочные газовые смеси – стандартные образцы ГСО 9554-2010, ГСО 8532-2004. Метрологические характеристики государственных стандартных образцов состава, рекомендуемых для проведения поверки, приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Определяемый компонент (химическая формула)	Номинальное значение массовой концентрации определяемого компонента, мг/м ³	Пределы допускаемой относительной погрешности ± δ(c) [*] , %
Смесь № 1 ГСО 9554-2010		
Сероводород (H ₂ S)		
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)		
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)	5 - 20	10
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)		

Определяемый компонент (химическая формула)	Номинальное значение массовой концентрации определяемого компонентов, мг/м ³	Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm \delta(c)^*$, %
Смесь № 2 ГСО 9554-2010		
Сероводород (H ₂ S)		
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)		
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)	20 - 50	7
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)		

* - соответствует относительной расширенной неопределенности $U_o(c)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$
 Примечание – В качестве матрицы могут использоваться азот, гелий или метан

2.2.5 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

2.2.6 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО – действующие паспорта.

2.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

2.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °C;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
при относительной влажности воздуха	до 80 %;
напряжение питания	(230 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

2.3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

2.3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

2.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать «Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ03-576-03), утвержденным постановлением № 91 Госгортехнадзора России от 11.06.2003;
- сброс газа при проверке хроматографа по ГСО-ПГС должен осуществляться за пределы помещения согласно «Правилам безопасности систем газораспределения и газопотребления» (ПБ12-529-03), утвержденным постановлением № 9 ГТН РФ от 18.03.2003 и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;

- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и 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.

2.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф и баллоны с ГСО-ИПГ при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечить условия проведения поверки согласно пункту 2.3 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверить дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ Р 53367-2009.

2.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

2.6.1 Внешний осмотр

2.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на метрологические характеристики хроматографа;
- наличие маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- правильность установки прибора;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте.

Считается, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

2.6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП.

2.6.2.1 Определение следуют проводить после выхода хроматографа на режим, используя поверочную газовую смесь №2 (таблица 7).

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 2.6.2.1 данной методики с использованием одного стандартного образца с массовой концентрацией компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующей пары компонентов:

- метилмеркаптан – этилмеркаптан

2.6.2.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и продувают линию подачи газа. Запускают контрольную смесь и регистрируют хроматограмму поверочной смеси.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле:

$$R_{AB} = \frac{t_y^A - t_y^B}{\lambda_{0.5A} + \lambda_{0.5B}}, \quad (5)$$

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

$\lambda_{0.5A}, \lambda_{0.5B}$ – значения ширины пиков А и В на половине высоты, с.

Считают, что хроматограф выдержал поверку, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов поверочной газовой смеси не менее:

- метилмеркаптан – этилмеркаптан 2,0.

2.6.3 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия программного обеспечения (ПО «Emerson») следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC – коды) программного обеспечения.

2.6.3.1 Определение номера версии (идентификационного номера) и контрольной суммы (CRC-коды) ПО «Emerson» для хроматографов моделей 500 и 700.

Для визуализации параметров работы хроматографов моделей 500 и 700 используется программное обеспечение MON 2000. Информация о номере версии и фактической контрольной сумме (CRC-коды) ПО содержится в отчете анализа пробы. Отчет анализа представлен на рисунке 2.

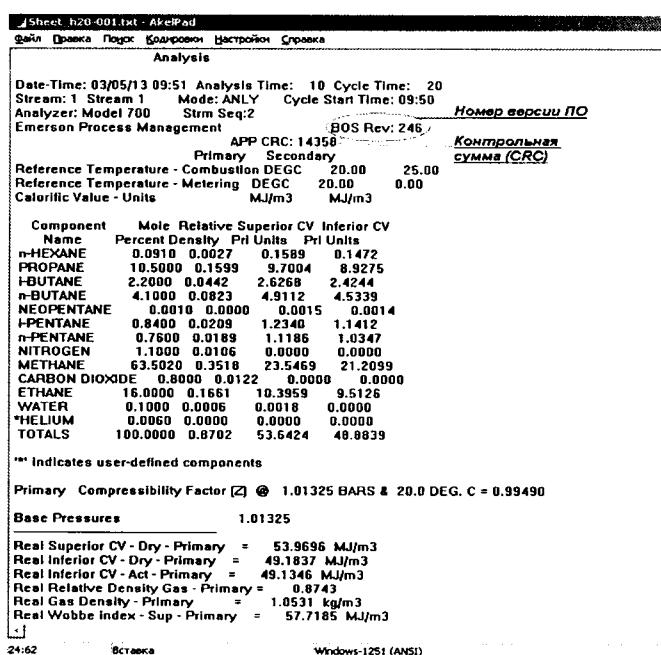


Рисунок 2.

Отчет анализа

Считают, что хроматограф модели 500 или 700 выдержал поверку по п. 2.6.3.1, если в отчете анализа поверочной газовой смеси, указанный номер версии и CRC-коды соответствуют данным, указанным в таблице 8.

Таблица 8.

Наименование программного обеспечения		Идентификационное наименование ПО	Номер версии (идентификационный номер) ПО	Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма)	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	
	Тип процессорной платы					
Операционная система хроматографов	6117	Базовая операционная система BOS	BOS rev. 246	-	-	
	LX800 (16bit)		BOS rev. 346			
	LX800 (32bit)		BOS rev. 446			
Файл применения хроматографов модели 700					CRC*	
с одним детектором	16 bit	700_Gost6976_S_16_303.app	-	14358		
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_16_303.app	-	24187		
с одним детектором	32bit	700_Gost6976_S_32_403.app	-	19018		
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_32_403.app	-	28800		
Файл применения хроматографов модели 500						
с одним детектором	16 bit	2350A_Gost6976_S_16_303.app	-	57		
с двумя детекторами	16 bit	2350A_Gost6976_D_16_303.app	-	23741		
с одним детектором	32 bit	2350A_Gost6976_S_32_403.app	-	447		
с двумя детекторами	32 bit	2350A_Gost6976_D_32_403.app	-	26273		
Операционная система хроматографов модели 700XA						
		Базовая операционная система BOS	2.0.12		CRC32	

* CRC представлена в десятичной системе счисления и приведена к знаковым 2-х байтовым (для 16 bit платы) и 4-х байтовым (для 32 bit платы) целым числам

2.6.3.2 Определение номера версии (идентификационного номера) и контрольной суммы (CRC-коды) ПО «Emerson» для хроматографов моделей 700XA

Для визуализации параметров работы хроматографов модели 700XA используется программное обеспечение MON 20/20. Номер версии и CRC-коды выводятся информационным окном «System». Открытие этой экранной формы осуществляют из основного рабочего окна программы «MON 20/20». В таблице диалогового окна «System» (см. рис. 3) в графе «Firmware Version» отображается версия программного обеспечения, а также CRC-код.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.6.3.2, если данные диалогового окна «System», номер версии и контрольная сумма расчетного модуля (CRC-код) ПО «Emerson», соответствуют данным, номеру и CRC –коду, приведенным на рисунке 3.

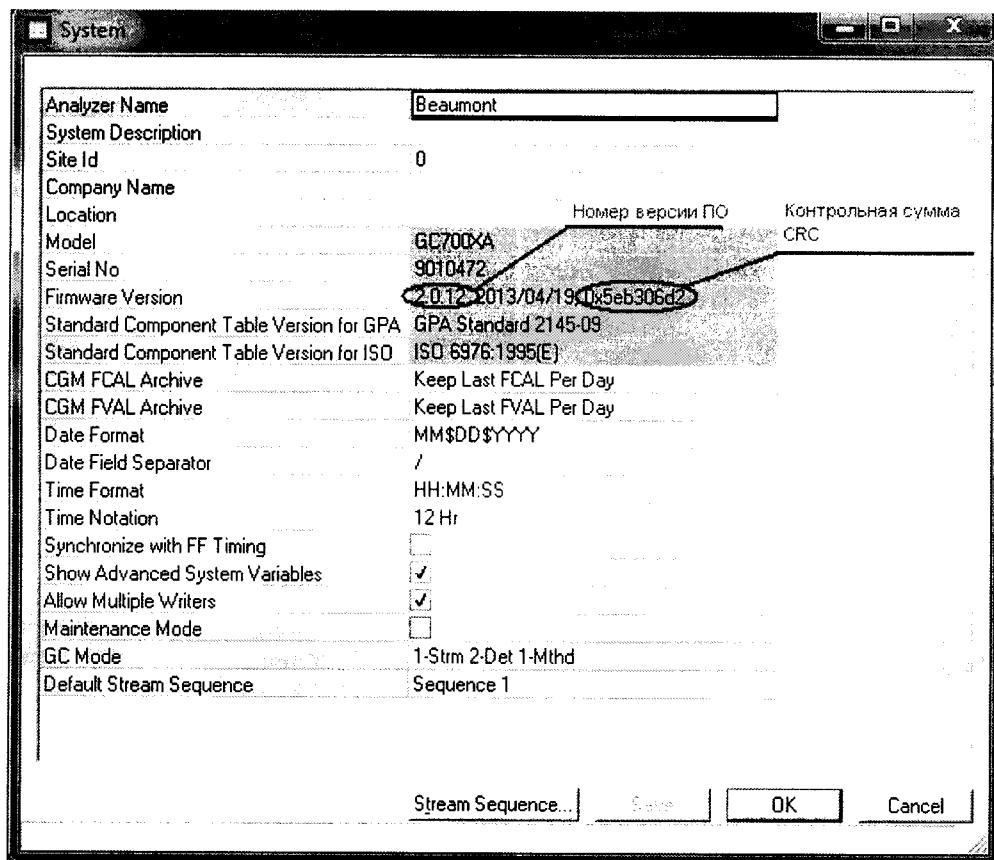


Рисунок 3.
Вид таблицы диалогового окна «System»

В случае изменения установленного программного обеспечения, номер версии и CRC – код ПО, указанные в таблице 8 и в диалоговом окне «System» (см. рис. 3), сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

2.6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

2.6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений следуют проводить после выхода хроматографа на режим. Определение проводят с использованием двух поверочных газовых смесей указанных в таблице 7.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 2.6.4 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с массовой концентрацией компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

2.6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ Р 53367-2009. Смесь вводят в хроматограф не менее 3 раз.

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

$$\Delta_{ji} = C_{ja} - C_{ji}, \quad (6)$$

где: $C_{j\partial}$ – действительное значение массовой концентрации j -го компонента, указанное в паспорте на поверочную газовую смесь, $\text{мг}/\text{м}^3$,

C_{ji} – измеренное значение массовой концентрации j -го компонента, $\text{мг}/\text{м}^3$.

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (6).

Считают, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение абсолютной погрешности хроматографа не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 9.

Таблица 9.

Наименование компонента	Относительная расширенная неопределенность $U_0(C)$, %, при $k = 2$	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(c)^*, \%$
Сероводород (H_2S)	$30 - 0,2 \cdot C_{j\partial}$	
Метилмеркаптан (CH_3SH)		
Этилмеркаптан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)		
Пропилмеркаптан ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$)		
Изопропилмеркаптан ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$)		
Втор-бутилмеркаптан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$)	$25 - 0,1 \cdot C_{j\partial}$	$\frac{U_0(C) \cdot C_{j\partial}}{100}$
Трет-бутилмеркаптан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$)		
Изобутилмеркаптан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$)		
Бутилмеркаптан ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$)		

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения массовой концентрации компонента $U(c)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$.

2.6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

2.6.5.1 Определение времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний следуют проводить после выхода хроматографа на режим. Определение проводят с использованием двух поверочных газовых смесей указанных в таблице 7.

П р и м е ч а н и е – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 2.6.5 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

2.6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ Р 53367-2009. Смесь вводят в хроматограф не менее 3 раз.

2.6.5.3 Через 24 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по пункту 2.6.5.2 данной методики

Фиксируют измеренные значения массовой концентрации компонента и вычисляют абсолютную погрешность по формуле (6) для обоих измерений. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (6).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по п. 2.6.4.1 данной методики.

2.6.5.3 Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 9.

2.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

2.7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.

2.7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Часть 3

Хроматографы газовые промышленные
моделей 500, 700 и 700ХА универсального назначения для автоматического
определения органических и неорганических компонентов газовых смесей в
комплектации с детекторами по теплопроводности (ДТП) и /или пламенно-
ионизационными детекторами (ПИД) и /или пламенно-фотометрическими
детекторами (ПФД)

3.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

3.1.1 При проведении поверки хроматографа должны быть выполнены операции, указанные в таблице 10.

Таблица 10.

N п/п	Операции поверки	Номер пункта методики поверки
1	Внешний осмотр	3.6.1
2	Опробование: - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала; - определение дрейфа нулевого сигнала; - определение предела детектирования.	3.6.2
3	Определение метрологических характеристик: - определение относительного среднеквадратического отклонения выходных сигналов; - определение относительного изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы.	3.6.3

3.1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

3.1.3 Допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

3.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

3.2.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 11.

Таблица 11.

Номер пункта методики поверки	Наименование основных и вспомогательных средств поверки, номер документа, требования к СИ, основные технические и (или) метрологические характеристики
6.3	ГСО - ПГС № 6172-91 (сероводород в азоте), ГСО - ПГС № 3857-87 (метан в азоте); ГСО – ПГС №3961-87 (пропан в азоте); ГСО - ПГС № 3799-87 (монооксид углерода в азоте) ГСО - ИПГ №№ 8219-2002 (ИПГ-2); ГСО - ИПГ 8698-2005 (ИПГ-10); ГСО – ПГС № 8368-2003, 8369-2003 (сероводород в азоте), ГСО – ПГС №№ 8530÷8532-2004 (меркаптаны, сероводород в азоте или гелии).
4.1	Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °C, цена деления 0,1 °C
4.1	Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ) Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).

3.2.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

3.2.3 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке, а поверочная смесь - действующий паспорт.

3.3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования безопасности, приведенные в Руководстве по эксплуатации.

3.3.2 При эксплуатации прибор должен быть надежно заземлен.

3.3.4 Проверка электрического сопротивления и электрической прочности изоляции проводится после ремонта силовых блоков комплекса сервис - инженером, авторизованным фирмой - изготовителем.

3.3.5 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и имеющие навыки работы с прибором. К участию в поверке допускаются операторы, обслуживающие хроматограф.

3.4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °C;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
при относительной влажности воздуха	до 80 %;
напряжение питания	(230 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

3.3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

3.3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

3.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

3.5.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации;
- провести регламентные работы, предусмотренные в Руководстве по эксплуатации;
- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф 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 разделу 3.4 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;

3.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

3.6.1 Внешний осмотр

3.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки прибора;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;

- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- четкость маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

Прибор считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует всем перечисленным выше требованиям.

3.6.2 Опробование

3.6.2.1 Опробование проводят в соответствии с требованиями технической документации на хроматографы газовые промышленные моделей 500, 700, 700ХА. Хроматограф включают и после выхода на режим определяют уровень флюктуационных шумов и предел детектирования.

3.6.2.2 Все подключения и задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией фирмы-изготовителя.

3.6.2.3 Определение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала

Определение шумов проводят без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. Уровень флюктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1с, не учитываются. Уровень флюктуационных шумов (ед. сч.) регистрируют в течение 30 мин. при максимальном значении чувствительности хроматографа.

Значения уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала (Δ_x^* , ед. сч.) определяют по формуле:

$$\Delta_x^* = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (7)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала, зарегистрированное на хроматограмме, ед. сч. Полупериод (длительность импульса) не превышает 10 с;

K_{np} – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с технической документацией на хроматограф.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение уровня флюктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значения указаные в таблице 12.

Таблица 12.

	Хроматографы газовые промышленные		
	Модель 500	Модель 700	Модель 700ХА
Уровень флюктуационных шумов, ед. сч	0,5	0,5	0,5

3.6.2.4 Определение дрейфа нулевого сигнала

В течение 1 часа регистрируют хроматограмму без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф и выключенных аналитических клапанах.

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

Значения дрейфа нулевого сигнала (Δ_y^* , ед. сч./ч) определяют по формуле:

$$\Delta_y^* = h_k - h_n, \quad (8)$$

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

h_k - положение нулевой линии в конце цикла измерения зарегистрированное на хроматограмме, ед.сч.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение дрейфа нулевого сигнала не превышает значения 10 ед. сч./ч.

3.6.2.5 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования в хроматограф вводят поверочную смесь, соответствующую проверяемому детектору, не менее 10 раз.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку с использованием поверочной смеси с значением молярной доли компонентов или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению молярной доли или массовой концентрации компонентов в анализируемом газе.

Предел детектирования пламенно - ионизационного и пламенно – фотометрического детекторов C_{\min} (г/с) рассчитывают по формуле:

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S}}, \quad (9)$$

детектор по теплопроводности (г/см³) – по формуле:

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{ен}}}, \quad (10)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, ед. сч.*с;

$$\bar{S} = h_{\text{в.н.}} \cdot h_{\text{пш.н.}}, \quad (11)$$

где $h_{\text{в.н.}}$ – высота пика, ед. сч.;

$h_{\text{пш.н.}}$ – полуширина пика, ед. сч.;

$V_{\text{ен}}$ – расход газа - носителя, см³/с.

Масса контрольного компонента G определяют по формуле:

$$G = 0,053 \cdot \frac{PV_0 \cdot C_0}{t+273,15}, \quad (12)$$

где V_0 – объем введенной в хроматограф смеси, см³;

C_0 – объемная доля контрольного компонента, %;

P – атмосферное давление в момент измерения, МПа;

t – температура термостата, °C.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение предела детектирования не превышает значения указанные в таблице 13.

Таблица 13.

Тип детектора	Хроматографы газовые промышленные		
	Модель 500	Модель 700	Модель 700ХА
ДТП		$5 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ (по пропану)	
ПИД		$1 \cdot 10^{-11}$ г/с (по метану)	
ПФД		$5 \cdot 10^{-12}$ г/с (по сероводороду)	

3.6.3 Определение метрологических характеристик

3.6.3.1 Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (СКО)

Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала следует проводить после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и продувают линию подачи газа. Запускают поверочную газовую смесь, регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала. Смесь вводят в хроматограф не менее 10 раз.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку с использование поверочной смеси с значением молярной доли компонентов или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению молярной доли или массовой концентрации компонентов в анализируемом газе.

Вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (площадь пика или концентрация \bar{X} , ед.сч. или %).

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}, \quad (13)$$

где X_i – значение параметра выходного сигнала, ед. сч. или %

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала не превышает значения указанные в таблице 14.

Таблица 14.

Тип детектора	Хроматографы газовые промышленные		
	Модель 500	Модель 700	Модель 700ХА
ДТП	1,0 % (по пропану)		
ПИД	1,0 % (по метану)		
ПФД	10 % (по сероводороду)		

П р и м е ч а н и е – Допускается определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала совмещать с определением предела детектирования.

3.6.3.2 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала следует проводить после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и продувают линию подачи газа. Запускают поверочную газовую смесь, регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (площадь пика или концентрация \bar{X} , ед. сч. или %). Смесь вводят в хроматограф не менее 3 раз.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку с использование поверочной смеси с значением молярной доли компонентов или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению молярной доли или массовой концентрации компонентов в анализируемом газе.

Через 24 ч непрерывной работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала.

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении относительного СКО хроматографа по п. 3.6.3.1 данной программы испытания.

Относительное изменение выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле:

$$\delta = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (14)$$

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

\bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала через 24 часа.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала хроматографа за 24 часа непрерывной работы не превышает значения указанные в таблице 15.

Таблица 15.

Тип детектора	Хроматографы газовые промышленные		
	Модель 500	Модель 700	Модель 700ХА
ДТП		2,0 % (по пропану)	
ПИД		2,0 % (по метану)	
ПФД		15 % (по сероводороду)	

3.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

3.7.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Форма протокола приведена в Приложении В.

3.7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.

3.7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Часть 4

Хроматографы газовые промышленные
моделей 500, 700 и 700ХА в комплектации с детекторами по теплопроводности
для автоматического определения компонентного состава сжиженных
углеводородсодержащих сред, в том числе сжиженных углеводородных газов
(СУГ) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 54484-2011

4.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

4.1.1 При проведении поверки хроматографа должны быть выполнены операции, указанные в таблице 16.

Таблица 16.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	4.6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов сжиженного углеродного газа (СУГ)	4.6.2
3.	Определение соответствия ПО	4.6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	4.6.4
5.	Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний.	4.6.5

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

4.1.3 Допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, регламентирующим определение состава и свойств углеводородных сжиженных и жидких сред.

4.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

4.2.1 Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °C, цена деления 0,1 °C.

4.2.2 Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).

4.2.3 Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ).

4.2.4 Поверочные смеси – Стандартные образцы ГСО 9386-2009, ГСО 9387-2009, ГСО 9388-2009, ГСО 9389-2009, ГСО 9390-2009.

Таблица 17 - Метрологические характеристики ГСО-СУГ-ПТ (ГСО 9388-2009).

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Метан	0,005–0,1	0,07·x + 0,00006
	0,1–1,0	0,048·x + 0,0022
Этан	0,005–0,1	0,07·x + 0,00006
	0,1–1,0	0,048·x + 0,0022
	1,0–2,0	0,028·x + 0,022
Этен	0,005–0,1	0,07·x + 0,00006
	0,1–1,0	0,048·x + 0,0022
	1,0–2,0	0,028·x + 0,022
Пропан	73–99,8	0,75 – 0,0025·x
Пропен	0,005–0,1	0,07·x + 0,00006
	0,1–1,0	0,048·x + 0,0022
	1,0–10	0,028·x + 0,022

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Изобутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–25	$0,008 \cdot x + 0,22$
н-Бутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–25	$0,008 \cdot x + 0,22$
Бутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изобутен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
транс-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
цис-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
Бутадиен-1,3	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изопентан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
н-Пентан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
2,2-Диметилпропан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Пентен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
3-Метилбутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
2-Метилбутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
транс-Пентен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
цис-Пентен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Гексан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Метанол	0,001–0,01	$0,07 \cdot x + 0,00006$

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

Таблица 18 – Метрологические характеристики ГСО-СУГ-ПБТ (СПБТ) (ГСО 9389-2009).

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Метан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Этан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–4,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
Этен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Пропан	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
	50–75	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
Пропен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–2,0	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изобутан	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
	50–60	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
н-Бутан	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
	50–60	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
Бутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Изобутен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
транс-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
цис-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Бутадиен-1,3	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Изопентан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
н-Пентан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
2,2-Диметилпропан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Пентен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
3-Метилбутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
2-Метилбутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
транс-Пентен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
цис-Пентен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Гексан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–0,5	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Метанол	0,001–0,01	$0,07 \cdot x + 0,00006$

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

Таблица 19 – Метрологические характеристики ГСО-СУГ-БТ (ГСО 9387-2009).

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Метан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
Этан	0,005–0,1 0,1–1,0	$0,07 \cdot x + 0,00006$ $0,048 \cdot x + 0,0022$
Этен	0,005–0,05	$0,07 \cdot x + 0,00006$
Пропан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
Пропен	0,005–0,05	$0,07 \cdot x + 0,00006$
Изобутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
	50–98	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
н-Бутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–50	$0,008 \cdot x + 0,22$
	50–98	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
Бутен-1	0,010–0,10	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,10–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изобутен	0,010–0,10	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,10–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
транс-Бутен-2	0,010–0,10	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,10–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
цис-Бутен-2	0,010–0,10	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,10–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Бутадиен-1,3	0,010–0,10	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,10–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изопентан	0,005–0,05	
н-Пентан	0,005–0,05	
2,2-Диметилпропан	0,005–0,05	
Пентен-1	0,005–0,025	
3-Метилбутен-1	0,005–0,025	
2-Метилбутен-1	0,005–0,025	

$$0,07 \cdot x + 0,00006$$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*, \%$
цис-Пентен-2	0,005–0,025	$0,07 \cdot x + 0,00006$
Гексан	0,005–0,025	
Метанол	0,001–0,01	

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

Таблица 20 – Метрологические характеристики ГСО-СУГ-ПА (ГСО 9386-2009).

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*, \%$
Метан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
Этан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Этен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Пропан	75–99,8	$0,75 - 0,0025 \cdot x$
Пропен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изобутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–25	$0,008 \cdot x + 0,22$
н-Бутан	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–10	$0,028 \cdot x + 0,022$
	10–25	$0,008 \cdot x + 0,22$
Бутен-1	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изобутен	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
транс-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
цис-Бутен-2	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Бутадиен-1,3	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$
	1,0–5	$0,028 \cdot x + 0,022$
Изопентан	0,005–0,1	$0,07 \cdot x + 0,00006$
	0,1–1,0	$0,048 \cdot x + 0,0022$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*, \%$
н-Пентан	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
2,2-Диметилпропан	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
Пентен-1	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
3-Метилбутен-1	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
2-Метилбутен-1	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
транс-Пентен-2	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
цис-Пентен-2	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
Гексан	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
Метанол	0,001–0,01	0,07· x + 0,00006

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

Таблица 21 – Метрологические характеристики ГСО-СУГ-ПБА (ГСО 9390-2009).

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*, \%$
Метан	0,005–0,1 0,1–0,5	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
Этан	0,005–0,1 0,1–1,0 1,0–5	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022 0,028· x + 0,022
Этен	0,005–0,1 0,1–1,0	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022
Пропан	40–50 50–60	0,008· x + 0,22 0,75 – 0,0025· x
Пропен	0,005–0,1 0,1–1,0 1,0–5	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022 0,028· x + 0,022
Изобутан	10–50 50–60	0,008· x + 0,22 0,75 – 0,0025· x
н-Бутан	10–50 50–60	0,008· x + 0,22 0,75 – 0,0025· x
Бутен-1	0,005–0,1 0,1–1,0 1,0–5	0,07· x + 0,00006 0,048· x + 0,0022 0,028· x + 0,022

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^*$, %
Изобутен	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
	1,0–5	0,028· $x + 0,022$
транс-Бутен-2	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
	1,0–5	0,028· $x + 0,022$
цис-Бутен-2	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
	1,0–5	0,028· $x + 0,022$
Бутадиен-1,3	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
	1,0–5	0,028· $x + 0,022$
Изопентан	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
н-Пентан	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
2,2-Диметилпропан	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
Пентен-1	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
3-Метилбутен-1	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
2-Метилбутен-1	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
транс-Пентен-2	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
цис-Пентен-2	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
Гексан	0,005–0,1	0,07· $x + 0,00006$
	0,1–1,0	0,048· $x + 0,0022$
Метанол	0,001–0,01	0,07· $x + 0,00006$

* соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

4.2.5 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

4.2.7 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - действующие паспорта.

4.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------|
| диапазон температуры окружающей среды | от 15 до 25 °C; |
| диапазон атмосферного давления | от 84 до 106,7 кПа; |
| при относительной влажности воздуха | до 80 %; |
| напряжение питания | (230 ± 10 %) В; |
| частота питания переменного тока | (50 ± 1) Гц. |

4.3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

4.3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

4.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать «Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ03-576-03), утвержденным постановлением № 91 Госгортехнадзора России от 11.06.2003;
- сброс газа при проверке хроматографа по ГСО-ЛГС должен осуществляться за пределы помещения согласно «Правилам безопасности систем газораспределения и газопотребления» (ПБ12-529-03), утвержденным постановлением № 9 ГТН РФ от 18.03.2003 и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и 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.

4.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф 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 пункту 4.3 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверить дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 54484-2011.

4.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.6.1 Внешний осмотр

4.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки прибора;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- четкость маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

Считается, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

4.6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов СУГ

4.6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов СУГ производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 4.3 данной методики.

Определение следует проводить с использованием одной из поверочных газовых смесей: ГСО 9386-2009, 9387-2009, 9388-2009, 9389-2009, 9390-2009.

П р и м е ч а н и е - При периодической поверке допускается использование одной поверочной смеси с значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе.

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- пропан – изобутан
- изобутан – н-бутан

4.6.2.2 На вход хроматографа подают поверочную смесь СУГ и продувают линию подачи. Запускают смесь и регистрируют хроматограмму.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле:

$$R_{AB} = \frac{t_y^A - t_y^B}{\lambda_{0.5A} + \lambda_{0.5B}} \quad (15)$$

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 А и В на половине высоты, с.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 4.6.2, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов СУГ не менее:

- | | |
|----------------------|-----|
| – пропан – изобутан | 3,0 |
| – изобутан – н-бутан | 1,5 |

4.6.3 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия программного обеспечения (ПО) следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC – коды) программного обеспечения.

4.6.3.1 Определение номера версии (идентификационного номера) и контрольной суммы (CRC-коды) ПО «Emerson» для хроматографов моделей 500, 700.

Для визуализации параметров работы хроматографов моделей 500 и 700 используется программное обеспечение MON 2000. Информация о номере версии и фактической

контрольной сумме (CRC-коды) ПО содержится в отчете анализа пробы. Отчет анализа представлен на рисунке 4.

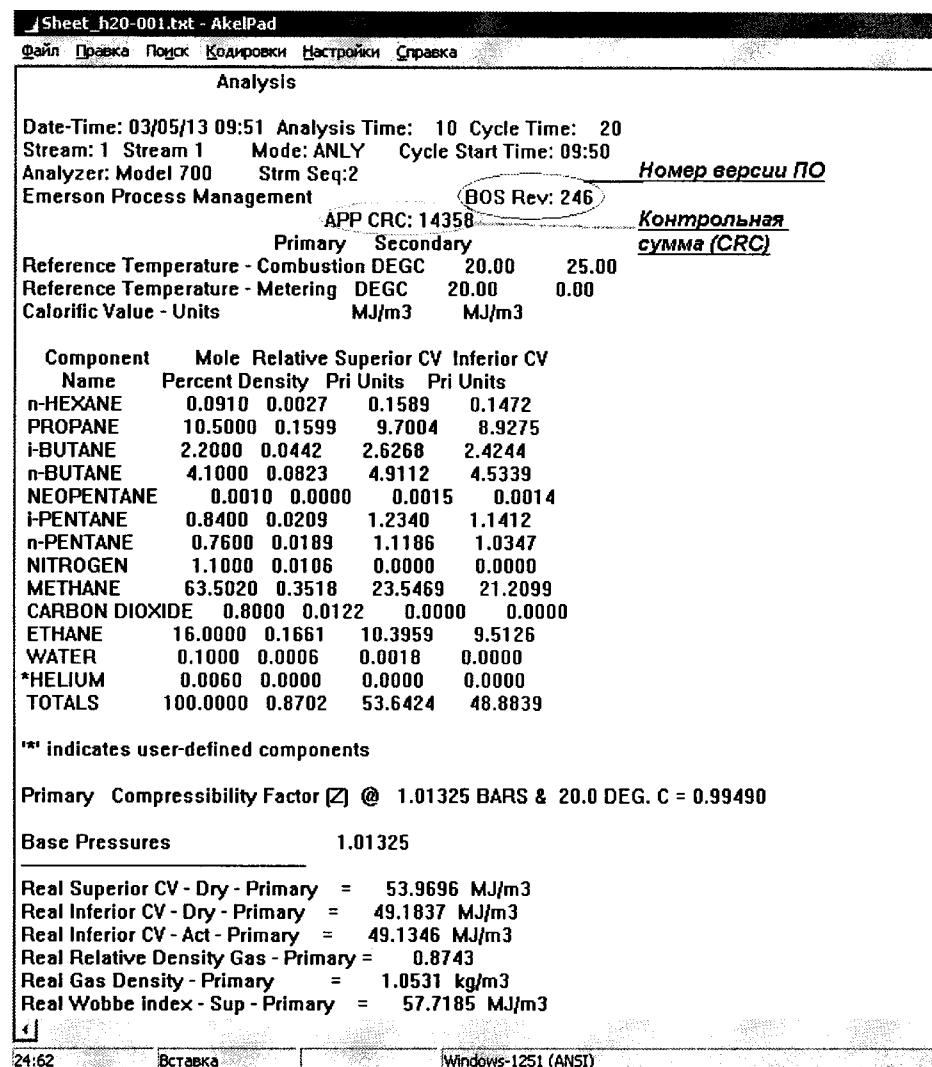


Рисунок 4.
Отчет анализа

Считают, что хроматограф модели 500 или 700 выдержал поверку по п. 4.6.3.1, если в отчете анализа поверочной газовой смеси, указанный номер версии и CRC-коды соответствуют данным, указанным в таблице 22.

Таблица 22.

Наименование программного обеспечения		Идентификационное наименование ПО	Номер версии (идентификационный номер) ПО	Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма)	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	
	Тип процессорной платы					
Операционная система хроматографов	6117	Базовая операционная система BOS	BOS rev. 246	-	-	
	LX800 (16bit)		BOS rev. 346			
	LX800 (32bit)		BOS rev. 446			
Файл применения хроматографов модели 700						
с одним детектором	16 bit	700_Gost6976_S_16_303.app	-	14358	CRC*	
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_16_303.app	-	24187		
с одним детектором	32bit	700_Gost6976_S_32_403.app	-	19018		
с двумя детекторами		700_Gost6976_D_32_403.app	-	28800		
Файл применения хроматографов модели 500						
с одним детектором	16 bit	2350A_Gost6976_S_16_303.app	-	57		
с двумя детекторами	16 bit	2350A_Gost6976_D_16_303.app	-	23741		
с одним детектором	32 bit	2350A_Gost6976_S_32_403.app	-	447		
с двумя детекторами	32 bit	2350A_Gost6976_D_32_403.app	-	26273		
Операционная система хроматографов модели 700XA						
		Базовая операционная система BOS	2.0.12		CRC32	

* CRC представлена в десятичной системе счисления и приведена к знаковым 2-х байтовым (для 16 bit платы) и 4-х байтовым (для 32 bit платы) целым числам

4.6.3.2 Определение номера версии (идентификационного номера) и контрольной суммы (CRC-коды) ПО «Emerson» для хроматографов моделей 700XA

Для визуализации параметров работы хроматографов модели 700XA используется программное обеспечение MON 20/20. Номер версии и CRC-коды выводятся информационным окном «System». Открытие этой экранной формы осуществляют из основного рабочего окна программы «MON 20/20». В таблице диалогового окна «System» (см. рис. 5) в графе «Firmware Version» отображается версия программного обеспечения, а также CRC-код.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 4.6.3.2, если данные диалогового окна «System», номер версии и контрольная сумма расчетного модуля (CRC – код) ПО, соответствуют данным, номеру и CRC – коду, приведенным на рисунке 5.

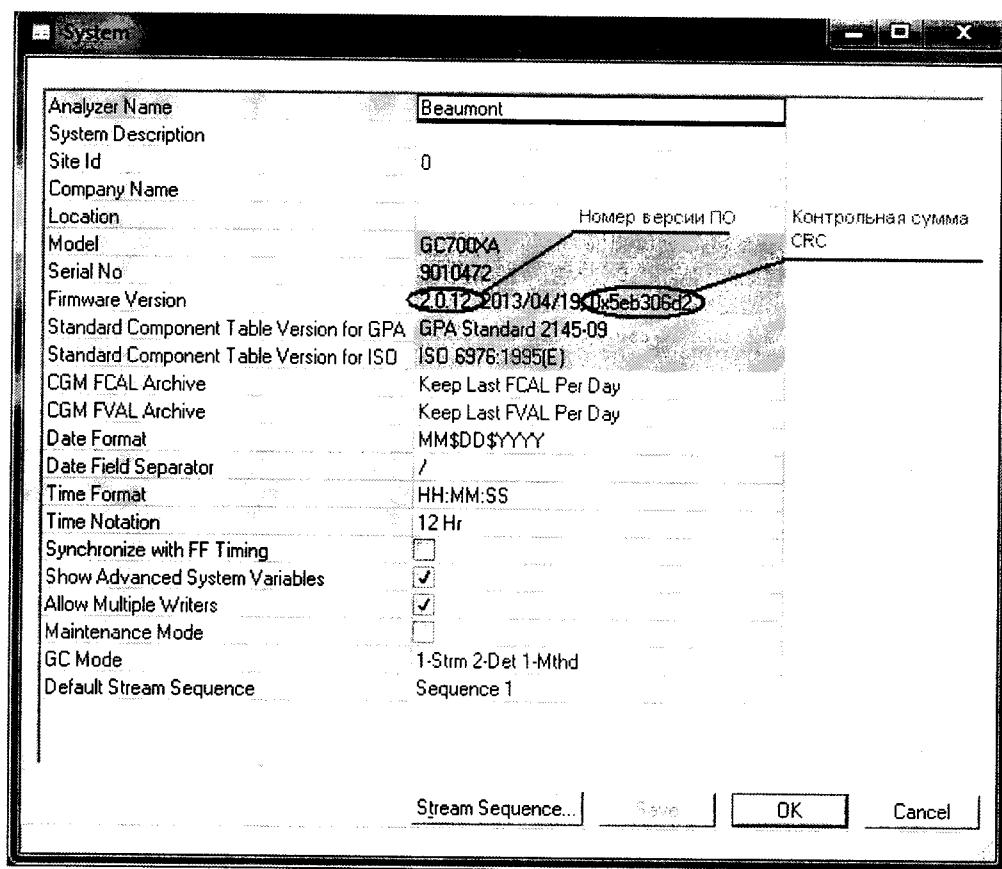


Рисунок 5.
Вид таблицы диалогового окна «System»

В случае изменения установленного программного обеспечения (MON 2000 или MON 20/20), номер версии и контрольную сумму расчетного модуля (CRC – код) ПО, указанные в таблице 22 и в диалоговом окне «System» (см. рис. 5), сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

4.6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

4.6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений производят после выхода хроматографа на режим. Первичную поверку абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений следует проводить с использованием двух поверочных газовых смесей из перечисленных ГСО 9386-2009, 9387-2009, 9388-2009, 9389-2009, 9390-2009.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 4.6.4 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

4.6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 54484-2011. Запускают пробу и регистрируют хроматограмму смеси.

4.6.4.3 Операцию по п. 4.6.4.2 повторить.

4.6.4.4 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле:

$$\Delta_{ji} = x_{j\partial} - x_{ji}, \quad (16)$$

где: $x_{j\partial}$ – действительное значение молярной доли j -го компонента, указанное в паспорте на ГСО-СУГ, %

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

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (16).

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 4.6.4, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 23.

Таблица 23.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(x)$, % ¹⁾
Метан	0,005–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
Этан	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5,0	$0,05 \cdot x + 0,1$
Этен	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$
Пропан	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–10	$0,05 \cdot x + 0,1$
	10–50	$0,016 \cdot x + 0,44$
	50–99,8	$1,5 - 0,005 \cdot x$
Пропен	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–10	$0,05 \cdot x + 0,1$
Изобутан	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–10,0	$0,05 \cdot x + 0,1$
	10–50	$0,016 \cdot x + 0,44$
	50–98	$1,50 - 0,005 \cdot x$
н-Бутан	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–10,0	$0,05 \cdot x + 0,1$
	10–50	$0,016 \cdot x + 0,44$
	50–98	$1,50 - 0,005 \cdot x$
Бутен-1	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$
Изобутен	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$
транс-Бутен-2	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(x)$, % 1
цис-Бутен-2	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$
Бутадиен-1,3	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
	1,0–5	$0,05 \cdot x + 0,1$
Изопентан	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
н-Пентан	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
2,2-диметилпропан	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
Пентен-1	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
3-Метилбутен-1	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
2-Метилбутен-1	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
транс-Пентен-2	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
цис-Пентен-2	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
Гексан	0,002–0,1	$0,20 \cdot x + 0,0002$
	0,1–1,0	$0,14 \cdot x + 0,006$
Метанол	0,001–0,01	$0,20 \cdot x + 0,0001$

¹⁾ Расширенная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности.

4.6.5 Определение абсолютной погрешности хроматографа за 24 часа непрерывной работы

4.6.5.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа за 24 часа непрерывной работы следуют проводить после выхода хроматографа на режим. Определение абсолютной погрешности хроматографа за 24 часа непрерывной работы следует проводить с использованием двух поверочных газовых смесей из перечисленных ГСО 9386-2009, 9387-2009, 9388-2009, 9389-2009, 9390-2009.

П р и м е ч а н и е – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 4.6.5 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

4.6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 54484-2011. Запускают контрольную смесь и регистрируют хроматограмму смеси. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

4.6.5.3 Через 24 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по пункту 4.6.5.2 данной методики.

4.6.5.4 Фиксируют измеренные значения молярной доли компонента и вычисляют абсолютную погрешность по формуле (16) для обоих измерений. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (16).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 4.6.4.1 данной методики.

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п.4.6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 23.

4.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

4.7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.

4.7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Часть 5

Хроматографы газовые промышленные
модели 700ХА для определения углеводородов с длиной углеродной цепочки от
 C_1 до C_{13} и постоянных газов, входящих в состав нестабильного газового
конденсата

5.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

5.1.1 При проведении поверки хроматографа должны быть выполнены операции, указанные в таблице 24.

Таблица 24.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	5.6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов нестабильного газового конденсата (НГК)	5.6.2
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	5.6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	5.6.4
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	5.6.5

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

5.1.3 Допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам), внедренным на предприятии для данных моделей хроматографов и аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, регламентирующими определение газовых конденсатов.

5.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

5.2.1 Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °C, цена деления 0,1 °C.

5.2.2 Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).

5.2.3 Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ).

5.2.4 Поверочные газовые смеси – Стандартные образцы ГСО 10086-2012 (СО - КГН-1); ГСО 10087-2012 (СО - КГН-2). Диапазоны молярной доли компонентов газа горючего природного в таблице 25.

Таблица 25.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %
ГСО 10086-2012 (СО - КГН-1)	
Метан (CH_4)	1-25
Этан (C_2H_6)	1-25
Пропан (C_3H_8)	1-25
н-Бутан ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	0,5 - 15
2-Метилпропан (C_4H_{10})	1-15
н-Пентан ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$)	1-10
2-Метилбутан (C_5H_{12})	1-10
2,2-Диметилпропан (C_5H_{12})	0,1 - 1,0
н-Гексан ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$)	3 - 10
н-Гептан ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$)	3-15
н-Октан ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$)	3-15
н-Нонан ($n\text{-C}_9\text{H}_{20}$)	2-10

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (<i>x</i>), %
ГСО 10086-2012 (CO - КГН-1)	
н-Декан (n-C ₁₀ H ₂₂)	0,5 - 10
н-Ундеан (n-C ₁₁ H ₂₄)	0,5 - 10
н-Додекан (n-C ₁₂ H ₂₆)	0,1 - 10
н-Тридекан (n-C ₁₃ H ₂₈)	0,1 - 10
Метилцикlopентан (C ₆ H ₁₂)	0,5 - 10
Циклогексан (C ₆ H ₁₂)	0,5 - 15
Метилциклогексан (C ₇ H ₁₄)	0,5 - 15
Бензол (C ₆ H ₆)	0,5 - 5
Толуол (C ₇ H ₈)	0,5 - 5
м-Ксиол (C ₈ H ₁₀)	0,5 - 5
Этилбензол (C ₈ H ₁₀)	0,5 - 5
Азот (N ₂)	0,005 - 1,0
Диоксид углерода (CO ₂)	0,05 - 1,0
ГСО 10087-2012 (CO - КГН-2)	
Метан (CH ₄)	1-25
Этан (C ₂ H ₆)	1-25
Пропан (C ₃ H ₈)	1-25
2-Метилпропан (C ₄ H ₁₀)	0,5 - 15
н-Бутан (n-C ₄ H ₁₀)	1-15
2,2-Диметилпропан (C ₅ H ₁₂)	0,1 - 1,0
2-Метилбутан (C ₅ H ₁₂)	1-10
н-Пентан (n-C ₅ H ₁₂)	1-10
н-Гексан (n-C ₆ H ₁₄)	3-10
н-Гептан (n-C ₇ H ₁₆)	3-15
н-Октан (n-C ₈ H ₁₈)	3-15
н-Нонан (n-C ₉ H ₂₀)	2-10
н-Декан (n-C ₁₀ H ₂₂)	0,5 - 10
н-Ундеан (n-C ₁₁ H ₂₄)	0,5 - 10
н-Додекан (n-C ₁₂ H ₂₆)	0,1 - 10
н-Тридекан (n-C ₁₃ H ₂₈)	0,1 - 10
Метилцикlopентан (C ₆ H ₁₂)	0,5 - 10
Циклогексан (C ₆ H ₁₂)	0,5 - 15
Метилциклогексан (C ₇ H ₁₄)	0,5 - 15
Бензол (C ₆ H ₆)	0,5 - 5
Толуол (C ₇ H ₈)	0,5 - 5
м-Ксиол (C ₈ H ₁₀)	0,5 - 5
Этилбензол (C ₈ H ₁₀)	0,5 - 5
Азот (N ₂)	0,005 - 1,0
Диоксид углерода (CO ₂)	0,05 - 1,0
Сероводород (H ₂ S)	0,005 - 50
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)	0,005 - 0,15
Изопропилмеркаптан (i-C ₃ H ₇ SH)	0,005 - 0,10
Третбутилмеркаптан (трет-C ₄ H ₉ SH)	0,005 - 0,10
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)	0,005 - 0,10
Вторбутилмеркаптан (втор-C ₄ H ₉ SH)	0,005 - 0,10
Изобутилмеркаптан (i-C ₄ H ₉ SH)	0,005 - 0,10

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %
ГСО 10087-2012 (СО - КГН-2)	
Бутилмеркаптан (C_4H_9SH)	0,005 - 0,10
Серооксид углерода (COS)	0,005 - 0,10
Сероуглерод (CS_2)	0,005 - 0,10
Диметилсульфид ($(CH_3)_2S$)	0,005 - 0,10
Диметилдисульфид ($(CH_3)_2S_2$)	0,005 - 0,10
Дизтилсульфид ($(C_2H_5)_2S$)	0,005 - 0,10
Дизтилдисульфид ($(C_2H_5)_2S_2$)	0,005 - 0,10
Тетрагидротиофен (C_4H_8S)	0,005 - 0,10
Тиофен (C_4H_4S)	0,005 - 0,10

5.2.5 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

5.2.7 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - действующие паспорта.

5.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

5.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °C;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
при относительной влажности воздуха	до 80 %;
напряжение питания	(230 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

5.3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

5.3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

5.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать «Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ03-576-03), утвержденным постановлением № 91 Госгортехнадзора России от 11.06.2003;
- сброс газа при проверке хроматографа по ГСО-ПГС должен осуществляться за пределы помещения согласно «Правилам безопасности систем газораспределения и газопотребления» (ПБ12-529-03), утвержденным постановлением № 9 ГТН РФ от 18.03.2003 и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и 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.

5.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф и баллоны с поверочной 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 пункту 5.3 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверить дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008.

5.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

5.6.1 Внешний осмотр

5.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки прибора;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- четкость маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

Считается, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствуют перечисленным выше требованиям.

5.6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов НГК

5.6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов НГК производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 5.3 данной методики.

Определение следует проводить с использованием поверочной газовой смеси ГСО 10086-2012 (СО - КГН-1) или ГСО 10087-2012 (СО - КГН-2).

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 5.6.2 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом конденсате.

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- пропан – изобутан

- изобутан – н-бутан

5.6.2.2 На вход хроматографа подают ПГС и продувают линию подачи жидкости. Запускают смесь и регистрируют хроматограмму.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле:

$$R_{AB} = \frac{t_y^A - t_y^B}{\lambda_{0.5A} + \lambda_{0.5B}} \quad (17)$$

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 А и В на половине высоты, с.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 1.6.2, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП не менее:

- | | |
|----------------------|-----|
| – пропан – изобутан | 1,0 |
| – изобутан – н-бутан | 0,6 |

5.6.3 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия программного обеспечения (ПО «Emerson») следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC – коды) программного обеспечения.

Для визуализации параметров работы хроматографов модели 700XA используется программное обеспечение MON 20/20. Номер версии и CRC-коды выводятся информационным окном «System». Открытие этой экранной формы осуществляют из основного рабочего окна программы «MON 20/20». В таблице диалогового окна «System» (см. рис. 6) в графе «Firmware Version» отображается версия программного обеспечения, а также CRC-код.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 5.6.3, если данные диалогового окна «System», номер версии и контрольная сумма расчетного модуля (CRC-код) ПО, соответствуют данным, номеру и CRC – коду, приведенным на рисунке 6.

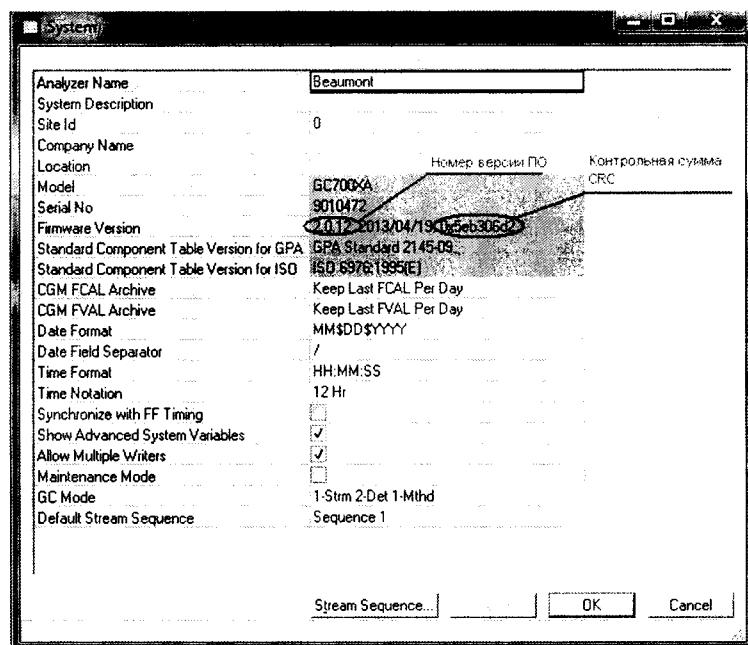


Рисунок 6.
Вид таблицы диалогового окна «System».

В случае изменения установленного программного обеспечения, номер версии и контрольную сумму расчетного модуля (CRC – код) ПО, указанные в диалоговом окне «System»

(см. рис. 6), сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

5.6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

5.6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 5.3 данной методики. Проверку абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием поверочной газовой смеси ГСО 10086-2012 (СО - КГН-1) или ГСО 10087-2012 (СО - КГН-2). Диапазоны молярной доли компонентов КГН в таблице 25.

П р и м е ч а н и е - Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 5.6.4 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

5.6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную смесь, продувают линию подачи и проводят измерения, регистрируют хроматограмму поверочной смеси.

5.6.4.3 Операцию по п. 5.6.4.2 повторить.

5.6.4.4 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле:

$$\Delta_{ji} = x_{j\vartheta} - x_{ji}, \quad (18)$$

где: $x_{j\vartheta}$ – действительное значение молярной доли j -го компонента, указанное в паспорте на ГСО КГН, %

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

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (18).

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 5.6.4, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 26.

Таблица 26

Диапазон молярной доли для всех компонентов НГК, %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)^{1)}$, %
от 0,005 до 0,10 вкл.	$0,3 \cdot x + 0,00025$
св. 0,10 до 1,0 вкл.	$0,19 \cdot x + 0,011$
св. 1,0 до 10 вкл.	$0,04 \cdot x + 0,16$
св. 10 до 50 вкл.	$0,022 \cdot x + 0,38$

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

5.6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.

5.6.5.1 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа следуют проводить после выхода хроматографа на режим. Определение проводят с использованием поверочной газовой смеси ГСО 10086-2012 (СО - КГН-1) или ГСО 10087-2012 (СО - КГН-2).

П р и м е ч а н и е – Допускается проводить периодическую поверку хроматографа по п. 5.6.5 данной методики с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, соответствующей рабочему диапазону измерений.

5.6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи жидкости и проводят измерения, регистрируют хроматограмму смеси. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

5.6.5.3 Через 24 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по пункту 5.6.5.2 данной методики.

5.6.5.4 Фиксируют измеренные значения молярной доли компонента и вычисляют абсолютную погрешность по формуле (18) для обоих измерений. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{ji} , рассчитанное по формуле (18).

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 5.6.4.1 данной методики.

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 5.6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 26.

5.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

5.7.2 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.

5.7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Приложение А

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Хроматограф газовый промышленный модель _____

Зав. № _____
в комплектации с _____

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 определения степени газохроматического разделения компонентов ГГП _____
3. Результаты определения соответствия ПО _____
4. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа _____
5. Результаты проверки времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний

Заключение _____

Поверитель: должность, ФИО _____
(подпись)

Приложение В

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Хроматограф газовый промышленный модель _____

Зав. № _____
в комплектации с _____

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 опробования _____

3. Результаты определения метрологических характеристик _____

Заключение _____

Поверитель: должность, ФИО _____

(подпись)