

СОГЛАСОВАНО:
Главный метролог
кегородской ЦСМ»
Т. Б. Змачинская
28 ноября 2023 г.



ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

АНАЛИЗАТОРЫ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ ПОТОЧНЫЕ ХРОМОС

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП XAC 2.320.014

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы хлорорганических соединений в нефти поточные ХРОМОС (далее – анализаторы), выпускаемые ООО «ХРОМОС Инжиниринг», Нижегородская обл., г. Дзержинск, и устанавливает методы первичной поверки до ввода в эксплуатацию, а также после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемых анализаторов к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем применения стандартных образцов утвержденного типа и средств измерений, применяемых в качестве эталона, прослеживаемых к государственному первичному эталону:

ГЭТ 208-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 июня 2021 г. № 988 об утверждении «Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических и элементорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – косвенное измерение поверяемым средством величины, воспроизводимой стандартным образцом.

Настоящая методика поверки применяется для поверки анализаторов, используемых в качестве рабочих средств измерений.

2 Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при поверке	
		первой	периодической
1 Внешний осмотр средства измерений	7	Да	Да
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	8	Да	Да
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	9	Да	Да
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10	Да	Да

3 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление $(101,3 \pm 4,0)$ кПа.

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению поверки допускаются поверители из числа сотрудников юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, аккредитованных на проведение поверки в соответствии с законодательством РФ об аккредитации в национальной системе аккредитации, изучивших настоящую методику поверки и руководство по эксплуатации.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

При проведении поверки применяют средства поверки (эталоны единиц величин, стандартные образцы, средства измерений, вспомогательные технические средства), указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Наименование, тип и рег. № в ФИФ рекомендуемых основных и вспомогательных средств поверки и их метрологические характеристики
Контроль условий проведения поверки (п. 3)	Средства измерений температуры окружающего воздуха в диапазоне измерений от 15 °C до 30 °C с абсолютной погрешностью не более 1 °C	Измерители влажности и температуры ИВТМ-7, модификации ИВТМ-7 5Д (рег.№71394-18)
	Средства измерений относительной влажности окружающего воздуха в диапазоне измерения относительной влажности воздуха от 30 % до 80 % с абсолютной погрешностью не более 3 %	
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне измерений от 80 кПа до 106 кПа с абсолютной погрешностью не более 0,5 кПа	
Подготовка к поверке и опробование средства измерений (п. 8) Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям (п. 10)	Стандартный образец состава тетрахлорэтилена с аттестованным значением массовой доли основного вещества от 99,50 % до 99,98 % включительно. Границы допускаемого значения абсолютной погрешности составляют ±0,10 % при доверительной вероятности 0,95.	СО состава тетрахлорэтилена, ГСО 7423-97
	Максимальная нагрузка 210 г, КТ I.	Весы неавтоматического действия GR, модификации GR-200 (рег. № 57514-14)
	Изооктан химически чистый без хлора и серы (БХС) по ТУ 2631-082-44493179-02 с изм. 1	
	Колбы мерные 2-го класса точности с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см ³ и 1000 см ³ по ГОСТ 1770-74	
	Пипетка 2-1-2-0,2 по ГОСТ 29227-91	
	Дозатор 5–50 мкл по ГОСТ 28311-89	

Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены, материалы и реактивы должны иметь действующие паспорта.

Допускается использовать другие средства измерений, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в таблице 2.

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 Работы с анализатором должны проводиться в соответствии с требованиями эксплуатационной документации и следующих документов:

- ГОСТ 30852.16-2002. Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 17. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах (кроме подземных выработок);
- ПБ 09-540-2003. Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических и нефтехимических производств;
- ОНТП 51-1-85. Магистральные трубопроводы.

6.2 Все работы, относящиеся к поверке анализатора, должны быть выполнены с соблюдением требований безопасности, приведенных в руководстве по эксплуатации, а также в приказе № 903 Н от 15.12.2020 г. «Об утверждении правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

При поверке должны быть соблюдены требования безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями №1, 2).

6.3 Источниками опасности анализатора являются:

- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (0,4 МПа);
- внутренние поверхности термостатов анализатора, имеющие высокую температуру.

6.4 Все составные части анализатора, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены.

6.5 При проведении анализов горючих, взрывоопасных, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

При эксплуатации анализатор должен быть заземлен.

К поверке допускаются лица:

- имеющие квалификационную группу по технике безопасности не ниже III согласно «Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей»;
- изучившие руководство по эксплуатации и правила пользования средствами поверки.

Поверитель должен пройти инструктаж по технике безопасности и противопожарной безопасности, в том числе на рабочем месте.

7 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают соответствие анализатора следующим требованиям:

- соответствие комплектности (при первичной поверке) требованиям эксплуатационной документации;
- соответствие заводского номера анализатора, однозначно идентифицирующего экземпляр СИ;
- соответствие маркировки требованиям эксплуатационной документации;
- отсутствие повреждений, препятствующих применению анализатора;
- соответствие внешнего вида анализатора описанию и изображению, приведенному в описании типа.

8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Подготовка к поверке

Выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности.

Провести контроль условий поверки: произвести измерение температуры окружающего воздуха и относительной влажности воздуха средствами измерений, указанными в таблице 2. Результаты зафиксировать в протоколе поверки.

Подготовить поверяемый анализатор, средства поверки и вспомогательные средства к работе в соответствии с эксплуатационной документацией.

Приготовить контрольные образцы путем разбавления ГСО в соответствии с приложением А.

8.2 Опробование

Опробование проводить в условиях, оговоренных в п. 3.

При проведении опробования выполняется проверка общего функционирования при включении анализатора.

Опробование осуществляют в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на анализатор.

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки идентификационного наименования и номера версии программного обеспечения необходимо выполнить следующую последовательность операций:

- в главном окне ПО «Хромос» выбрать меню "Справка" - "О программе";
- в окне "О программе" отобразится требуемая информация.

9.2 Идентификационные данные программного обеспечения должны соответствовать таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные программного обеспечения

Наименование программного обеспечения	Хромос
Идентификационное наименование программного обеспечения	CalcModule.dll
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	не ниже 1.2
Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого кода)	37c2b7ab

10 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.1 Определение метрологических характеристик анализатора

Определение метрологических характеристик анализатора проводится по трем контрольным растворам тетрахлорэтилена в нефти (или нефтепродуктах). Порядок приготовления контрольных растворов и расчета их концентрации приведен в приложении А.

Ввод контрольного раствора в анализатор осуществляется вручную, либо с помощью автоматического дозатора градуировочных образцов (устанавливается опционально). Загрузка контрольных растворов осуществляется в ручном режиме отбора пробы в соответствии с разделом 2.4 «Использование анализатора» руководства по эксплуатации анализатора.

Провести два измерения каждого контрольного раствора, фиксируя концентрацию органически связанных хлора в ПО анализатора.

Для каждого контрольного раствора по результатам двух измерений рассчитать:

- среднее значение суммарной концентрации органически связанных хлора в контрольном растворе по формуле

$$X_{cp} = \frac{\sum X_i}{2}, \quad (1)$$

где X_i – значение суммарной концентрации органически связанных хлора в единичном измерении контрольного раствора, мг/л.

- Сходимость результатов параллельных измерений:

$$S = \frac{X_{max} - X_{min}}{X_{cp}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где X_{max} – максимальное измеренное значение суммарной концентрации органически связанных хлора в контрольном растворе, мг/л;

X_{min} – минимальное измеренное значение суммарной концентрации органически связанных хлора в контрольном растворе, мг/л;

X_{cp} – среднее значение суммарной концентрации органически связанных хлора в серии измерений в контрольном растворе, мг/л.

Сходимость результатов параллельных измерений не должна превышать 20 %.

Отклонение результатов измерения концентрации органически связанных хлора в контрольном растворе от расчетного значения.

$$\sigma = |X_{cp} - X_0|, \quad (3)$$

где X_{cp} – среднее значение суммарной концентрации органически связанного хлора в серии измерений контрольного раствора, мг/л;

X_0 – расчетное значение суммарной концентрации органически связанного хлора в контрольном растворе, мг/л/

Результаты определения метрологических характеристик считают положительными, если значение отклонения результатов измерения концентрации органически связанного хлора в контрольном растворе от расчетного значения не превышает значения допускаемой абсолютной погрешности, вычисленной по формуле

$$\Delta = 0,35X_0 \quad (4)$$

10.2. Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

Результаты поверки считают положительными, если выполнены требования пунктов 7, 8, 9, 10 настоящей методики поверки, и полученные значения основной погрешности измерений п. 10, не превышают значений, указанных в таблице 4.

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон показаний массовой концентрации хлорорганических соединений, мг/л	от 0,1 до 30
Диапазон измерений массовой концентрации хлорорганических соединений, мг/л	от 0,1 до 11
Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности в диапазоне измерений	$\pm 0,35 \cdot X_{bx}^{1)}$
Примечание – 1) X_{bx} – массовая концентрация суммы определяемых хлорорганических соединений на входе анализатора, мг/л	

12 Оформление результатов поверки

12.1. Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

12.2 Сведения о результатах поверки средств измерений в целях подтверждения поверки должны быть переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него.

12.3 По заявлению владельца средств измерений или лица, представившего их на поверку, аккредитованное на поверку лицо, проводившее поверку, в случае положительных результатов поверки (подтверждено соответствие средств измерений метрологическим требованиям) наносится знак поверки на средства измерений и (или) выдает свидетельства о поверке, оформленные в соответствии с требованиями к содержанию свидетельства о поверке, и (или) в формуляр средств измерений вносит запись о проведенной поверке или в случае отрицательных результатов поверки (не подтверждено соответствие средств измерений метрологическим требованиям) выдает извещения о непригодности к применению средства измерений.

Приложение А (обязательное)
Приготовление контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов используют СО состава тетрахлорэтилена, ГСО 7423-97 и растворитель изооктан БХС. Применяют следующие вспомогательные материалы:

- Весы аналитические специального (I) класса точности по ГОСТ ОИМЛ R 76-1 2011 с максимальной нагрузкой не менее 200 г.
- Колба мерная с 2-го класса точности с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см³.
- Колба мерная 2-го класса точности с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 см³ – 3шт.
- Пипетка 2-1-2-0,2 по ГОСТ 29227-91.
- Дозатор 5-50 мкл по ГОСТ 28311-89.

Порядок приготовления контрольных растворов

Исходную нефть (или нефтепродукт), отобранную для приготовления контрольного раствора, проверяют на отсутствие ХОС с использованием устройства ручной загрузки пробы. Наличие значимого количества ХОС (более 0,05 мг/л) в исходной нефти или нефтепродукте не допускается.

Приготовление контрольного раствора производится в 2 этапа:

- Приготовление концентрированного базового раствора.
- Приготовление контрольного раствора кратным разведением базового раствора нефтью или нефтепродуктами.

Приготовление базового раствора

Колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см³ взвешивают на аналитических весах. Наливают 25 мл изооктана, фиксируют массу колбы с растворителем. С помощью микроширица, микродозатора или пипетки добавляют 31 мм³ СО тетрахлорэтилена, фиксируя массу колбы после добавления СО. Доводят объем раствора до метки изооктаном.

Колбу с раствором закрывают, тщательно перемешивают и отстаивают в течение 2 часов.

Концентрация тетрахлорэтилена в базовом растворе рассчитывается по формуле

$$C_{i,бп} = \frac{m_{бп}}{V_k} 1000X, \quad (5)$$

где, $C_{i,бп}$ – концентрация i-го ХОС в базовом растворе, мг/дм³;

V_k – объем колбы, см³;

m – масса тетрахлорэтилена, взятого для приготовления базового раствора, мг;

X – паспортное значение массовой доли тетрахлорэтилена в стандартном образце, мг/мг;

1000 – коэффициент пересчета объема колбы из см³ в дм³.

Приготовление контрольных растворов

В 3 колбы с пришлифованной пробкой вместимостью по 1000 см³ наливают по 500 см³ нефти (или нефтепродукта), с помощью пипетки, микродозатора или микроширица в каждую колбу добавляют объем базового раствора в соответствии с таблицей А.1. Объемы растворов в колбах доводят до метки нефтью (или нефтепродуктом), энергично встряхивают и отстаивают в течение двух часов, периодически перемешивая.

Таблица А.1

Раствор №	1	2	3
Объем базового раствора, см ³	0,11	5	10

Приготовленные пробы хранят в герметично закрытых бутылях или колбах в холодильнике отдельно от ХОС.

Концентрацию тетрахлорэтилена в каждом контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$C_K = \frac{C_{BP} \cdot V}{1000}, \quad (6)$$

где C_{BP} – концентрация тетрахлорэтилена в базовом растворе, мг/дм³;
 V – объем базового раствора, взятого для приготовления контрольного раствора, см³.

Концентрацию органически связанного хлора в каждом контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$X_{Cl,K} = C_K W_{tx\alpha}, \text{ млн}^{-1} \quad (7)$$

где $X_{Cl,K}$ – массовая доля органически связанного хлора, содержащегося в i-м ХОС;
 $W_{tx\alpha}$ – массовая доля хлора, содержащегося в молекуле i-го ХОС.