

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог

ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

В. А. Лапшинов

15 » марта 2024 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые PGC-3000

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-327-2024

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые PGC-3000 (далее – хроматографы), предназначенные для качественного и количественного анализа газообразных проб для различных объектов природного и промышленного происхождения.

1.1 Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографа перед вводом в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.2 При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается:

- передача единицы молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Росстандарта №2315 от 31 декабря 2020 г., подтверждающая прослеживаемость к ГЭТ 154-2019;

1.3 Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямые и косвенные измерения поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

1.4 На основании письменного заявления владельца хроматографа в свободной форме, допускается проведение периодической поверки отдельных детекторов, с указанием в сведениях о поверке информации об объёме проведенной поверки в свидетельстве о поверке (в случае его оформления) и в сведениях, направляемых в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

2. Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	7
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	8
2.1 Контроль условий поверки	да	да	8.1
2.2 Подготовка к поверке средства измерений	да	да	8.2
2.3 Опробование средства измерений	да	да	8.3
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	9
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10
4.1 Определение предела детектирования	да	да	10.1
4.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика, по времени удерживания)	да	да	10.2

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первой	периодической	
4.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 4 часа непрерывной работы	да	да	10.3
5 Оформление результатов поверки	да	да	11

3. Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдаются следующие условия:

температура окружающей среды

от -20 °C до +55 °C

относительная влажность воздуха, не более

95 %

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и имеющие навыки работы с хроматографом.

4.2 Для получения результатов измерений, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего (эксплуатирующего) хроматограф (под контролем поверителя).

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средство измерений: - температуры окружающей среды в диапазоне измерений от -20 °C до +55 °C с абсолютной погрешностью ±0,5 °C; - относительной влажности воздуха в диапазоне от 0% до 95 % с погрешностью ±2 %.	Измеритель влажности и температуры ИВТМ-7 рег. № 71394-18
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Рабочие эталоны 2-го разряда – стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г.	Государственные стандартные образцы (характеристики приведены в Приложении В)

Вспомогательные средства:

- Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (с изм.1,2,3), сорт 1;

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
<ul style="list-style-type: none"> - Гелий, Марка А, по ТУ 0271-135-31323949-2005; - Хроматографическая насадочная колонка на Сферахром-2 (фр.0,16-0,25 или 0,23-0,315 мм) с 15% гептадекана (или гексадекана); - Ротаметр по ГОСТ 13045-81 типа РМА; - Трубка фторопластовая по ТУ 6-05-2059-87; - Вентиль точной регулировки с манометром. 		

Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

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

6.2 При проведении поверки хроматограф должен быть надежно заземлен.

6.3 При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением.

7. Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре проверяют:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на процесс поверки хроматографа;
- правильность установки хроматографа;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно эксплуатационной документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- возможность идентификации средства измерений по маркировке;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

7.2 Результат внешнего осмотра считается положительным, если хроматограф соответствует требованиям, перечисленным в п. 7.1. Если перечисленные требования не выполняются, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

8. Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Контроль условий поверки выполняют в соответствии с п. 3.1

8.2 Подготовка к поверке средства измерений

8.2.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции.

- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- убедиться, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации;
- убедиться, что выполнены мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- убедиться, что поверочные смеси выдержаны при температуре поверки не менее 24 ч.;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

8.3 Опробование средства измерений

8.3.1 Включают хроматограф, дожидаются выхода на рабочий режим (все подключения и задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной

документацией). Условия режима хроматографирования при поверке приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

8.3.2 Проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут. Определяют уровень шума нулевого сигнала на зарегистрированной хроматограмме, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают. Принимают значение уровня шума равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

8.3.3 Результат опробования хроматографа считается положительным, если значение измерения по п. 8.3.2 удовлетворительно и информация о неисправностях отсутствует. Если перечисленные условия не выполняются, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции.

Сравнивают идентификационные данные ПО с идентификационными данными, указанными в описании типа средства измерений. На главной странице интерфейса программного обеспечения нажмите "Пользователь", затем выберите "Переключить учетную запись", выберите "Сервис"(Service), введите пароль: "123456", затем нажмите "Другое" в меню, нажмите "Обновление версии", можете увидеть номер версии программного обеспечения.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)		Значение
Идентификационное наименование		UniExpress
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже		5.0
Цифровой идентификатор ПО		-

9.2 Результат подтверждения соответствия программного обеспечения считается положительным, если номер версии программного обеспечения хроматографа, не ниже указанного в таблице 3. Если это условие не выполняется, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

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

10.1 Определение предела детектирования

10.1.1 Для определения предела детектирования источники ГСО (в соответствии Таблицей В.1 приложения В – для хроматографов с пневматическими клапанами, мембранными или поворотного типа) подключают к хроматографу. При запуске хроматографа осуществляется автоматический отбор пробы.

10.1.2. Регистрируют и обрабатывают хроматограмму при помощи ПО.

10.1.3 Определяют площадь пика контрольного вещества (далее — S), выраженную в соответствующих для каждого детектора единицах (мкВ·с, пА·с).

10.1.4 Пределы детектирования вычисляют по формулам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4. Формулы для вычисления предела детектирования

Тип детектора	Формула	Размерность	Номер формулы
ДТП, мДТП	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S \cdot Q}$	г/см ³	(1)
ПИД, ПФД	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S}$	г/с	(2)

где C_{min} – предел детектирования (г/см³, г/с);

Δ_x – уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика) зафиксированный в соответствии с требованиями п. 8.3.2.

G - масса введенного контрольного вещества, выраженная в граммах;

Q - объёмный расход газа-носителя, см³/с;

S - площадь пика.

10.1.5 Определение массы контрольного компонента.

Для детекторов ДТП, ПИД массу контрольного компонента определяют по формуле

(3):

$$G = V_r \frac{0,01 \times P \times M \times C_r}{R(t+273) \cdot K_d} , \quad (3)$$

10.1.6 Для детектора ПФД по формуле (4):

$$G = V_r \frac{0,01 \times P \times M \times C_r}{R(t+273) \cdot K_d} \times K_s, \quad (4)$$

где

G -- масса контрольного компонента, г;

V_r -- объем газовой пробы согласно эксплуатационной документации, см³;

P — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса компонента, г/моль. Для пропана *M* = 44,097 г/моль, для сероводорода *M* = 34,082 г/моль, для метана *M* = 16,04 г/моль;

C_r — молярная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R — универсальная газовая постоянная, *R* = 8,314 · 10⁶ Па·см³/(моль·К);

t — температура окружающей среды, °C;

K_s - коэффициент, учитывающий содержание серы в контрольном веществе, вычисляемый по формуле (5):

$$K_s = \frac{32,065 \times n_s}{M} , \quad (5)$$

где:

32,065 --- относительная атомная масса серы, г/моль,

n_s -- количество атомов серы в контрольном веществе,

M --- молярная масса компонента, г/моль.

K_d - коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока), рассчитываемый по формуле (6):

$$K_d = 1 + \frac{V_c}{V_k} \quad (6)$$

где *V_c* -- расход газа-носителя по линии сброса пробы, см³/мин,

V_k -- расход газа-носителя через колонку, см³/мин.

В остальных случаях *K_d* = 1.

10.1.7 Результат определения предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования *C_{min}* для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика, времени удерживания)

10.2.1 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) следует проводить после выхода хроматографа на режим.

10.2.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь. Делают не менее 5 (от 5 до 10) параллельных измерений. Продувают линию подачи пробы. Регистрируют хроматограммы.

10.2.3 Фиксируют время удерживания (далее — *t_i*) и площадь пика контрольного компонента (далее — *S_i*).

10.2.4 При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Государственный стандарт Российской Федерации. Точность (правильность и предизионность) методов и результатов измерений», п. 3.21),

которые отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.2.5 Рассчитывают относительное среднеквадратическое стклонение выходного сигнала (по площади пика) в %, по формуле (7):

$$S_s = \frac{100}{\bar{s}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

где n - число полученных результатов измерений

\bar{s} - среднеарифметическое значение площади пика, мкВ, пА.

10.2.6 Результат определения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) считается положительным, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) S_s для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.2.7 Рассчитывают относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала (по времени удерживания) в %, по формуле (8):

$$t_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

где n - число полученных результатов измерений

\bar{t} - среднеарифметическое значение времени удерживания, мин.

10.2.8 Результат определения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по времени удерживания) считается положительным, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по времени удерживания) t_t для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

П р и м е ч а н и е – Допускается определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) совмещать с определением предела детектирования по п. 10.1.

10.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 24 часа непрерывной работы

Внимание! Необходимо убедиться, что запаса газа-носителя будет достаточно для работы хроматографа в течение не менее 4 часов.

10.3.1 Определение изменения выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим.

10.3.2 После проведения операций по п. 10.2 через 4 ч работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (по площади пика).

10.3.3 Рассчитывают относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 4 часа непрерывной работы, в %, по формуле (9):

$$\delta = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (9)$$

где δ - относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 4 часа, %;

\bar{x}_i - среднее арифметическое значение параметров выходного сигнала через 4 часа;

\bar{x} - среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала в начальный момент времени.

10.3.4 Результат определения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 4 часа непрерывной работы считается положительным, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 4 часа непрерывной работы для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в

таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению.

11. Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений.

11.2 Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком, установленным действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

11.3 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений, заверяемой подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки.

11.4 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, отрицательные результаты поверки оформляют извещением о непригодности к применению средства измерений по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

Ведущий инженер по метрологии
ЛОЕИ ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»



Г.С. Володарская

Приложение А
(обязательное)

Метрологические характеристики хроматографов

Таблица А.1 -- Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования (обнаружения), не более:	
– ПИД, г/с (метан)	$1,79 \cdot 10^{-12}$
– мДТП, г/см ³ (пропан)	$1,03 \cdot 10^{-9}$
– ДТП, г/см ³ (пропан)	$1,03 \cdot 10^{-9}$
– ПФД, г/с (сероводород)	$3,12 \cdot 10^{-12}$
Предел относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 4 ч непрерывной работы, %	± 1
Предел относительного среднеквадратичного отклонения (СКО) выходных сигналов, %:	
– по площади пика	1,0
– по времени удерживания	0,5

Приложение Б
(обязательное)

Хроматографические условия для проведения поверки

Таблица Б.1 - Хроматографические условия для проведения поверки

Наименование характеристики	Значение			
	ДТП	мДТП	ПИД	ПФД
Температура термостата колонок, °C	70	70	160	160
Температура инжектора, °C	230	230	230	230
Температура детектора, °C	250	250	230	230
Газ-носитель	гелий	гелий	азот	азот
Расход газа-носителя, мл/мин	30	30	12	12
Контрольный компонент	пропан	пропан	метан	сероводород
Концентрация контрольного компонента	от 0,1 % до 0,2 %	от 0,1% до 0,2 %	от 0,1% до 0,2 %	от 10,0 до 20,0 млн^{-1}
Объем петли, см ³	0,5	0,5	0,5	0,25
Примечание - Режим хроматографирования подбирают так, чтобы обеспечить полное разделение пиков контрольного компонента и растворителя, и чтобы время выхода делевого пика не превышало 10-15 минут.				

Приложение В
(обязательное)

Государственные стандартные образцы, используемые при поверке

Таблица В.1 – Поверочные газовые смеси, используемые при поверке

Детектор	Контрольное вещество	Мольная доля компонента, млн^{-1}	Относительная погрешность, %, не более
ДТП	Пропан	1000	4,0
мДТП	Пропан	1000	4,0
ПИД	Метан	1000	5,0
ПФД	Сероводород	20	12,0

Таблица В.2 – Стандартные образцы (газы), используемые при поверке

№ ГСО	Наименование	Контрольные вещества
10771-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	метан, сероводород
10772-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	метан, пропан, сероводород
10773-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан
10539-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-0)	метан, пропан, сероводород
10540-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1)	метан, пропан, сероводород
10541-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2)	метан, пропан, сероводород
10521-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-2)	метан, пропан, сероводород
10522-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-3)	метан, пропан
10506-2014	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N_2 -Ю-1)	метан, пропан, сероводород
10510-2014	СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1)	метан, пропан, сероводород
10531-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-1)	метан
10536-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-0)	сероводород
10537-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-1)	сероводород
10538-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2)	сероводород
10868-2016	СО состава искусственной газовой смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$	пропан

№ ГСО	Наименование	Контрольные вещества
9955-2016	СО состава искусственной газовой смеси CH ₄ /He	метан
10359-2013	СО состава газовой смеси CH ₄ /воздух	метан
10523-2014	СО состава искусственной газовой смеси химически активных газов (ХАГ-Ю-2)	метан
10866-2016	СО состава искусственной газовой смеси CH ₄ /воздух	метан
10867-2016	СО состава искусственной газовой смеси CH ₄ /воздух-2	метан
12445-2024	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей метан (CH ₃ -ГТТ-1).	метан