



УТВЕРЖДАЮ

Руководитель

ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им.

Д.И. Менделеева»

Н.И. Ханов

29.01.2015 г.

Хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000»

Методика поверки

МП 242-1856-2015

л.р. 61770-15

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

Л.А. Конопелько

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

Т.А. Попова

Санкт - Петербург
2015 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000» (далее – хроматограф), предназначенные для непрерывного автоматического измерения молярной доли компонентов газа горючего природного в соответствии с ГОСТ 31371.7-2008 с последующим расчетом значений физико-химических показателей проб газа горючего природного по ГОСТ 31369-2008, изготовленные фирмой ООО «Хромос», Россия.

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.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки хроматографа выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов газа горючего природного (ГПП)	6.2
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	6.4
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	6.5

1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшую поверку хроматографа прекращают, и признают хроматограф прошедшим поверку с отрицательным результатом.

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.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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

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

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

2.4 Поверочные газовые смеси – Стандартные образцы ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). С диапазонами молярной доли компонентов газа горючего природного приведенными в таблице 2.

Таблица 2.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(x)^{1)}$, %
Смесь № 1		
Метан (CH ₄)	98,7 – 99,6	- 0,0093·x + 0,939
Этан (C ₂ H ₆)	0,020 – 0,08	0,02·x + 0,00008
Пропан (C ₃ H ₈)	0,010 – 0,04	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-C ₄ H ₁₀)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-C ₅ H ₁₂)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Гексаны (C ₆ H ₁₄) / C _{6+высшие} ²⁾	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)	0,25 – 0,75	0,02·x + 0,0004
Кислород (O ₂) + Аргон (Ar)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,0004
Смесь № 2		
Метан (CH ₄)	49-74	-0,0093·x + 0,939
Этан (C ₂ H ₆)	10,0 – 15,0	0,02·x + 0,00008
Пропан (C ₃ H ₈)	3,0 – 6,0	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-C ₄ H ₁₀)	2,0 – 4,0	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	2,0 – 4,0	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-C ₅ H ₁₂)	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-C ₅ H ₁₂)	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-C ₅ H ₁₂)	0,03 – 0,05	0,03·x + 0,00008
Гексаны (C ₆ H ₁₄) / C _{6+высшие} ²⁾	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)	5,0 – 10,0	0,02·x + 0,0004
Кислород (O ₂) + Аргон (Ar)	1,4 - 2,0	0,03·x + 0,0004
¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности U(x), %, при коэффициенте охвата k = 2.		

2.5 Разрешается использование других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

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

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

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °С;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
относительная влажность воздуха	до 90 %;
напряжение питания	(220 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

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

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 «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденным постановлением № 11 Госгортехнадзора России от 25.03.2014;
- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются 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 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке проводят следующие операции:

- выполняют мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдерживают хроматограф и баллоны с поверочной газовой смесью при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготавливают к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечивают условия проведения поверки согласно пункту 3 настоящей методики поверки;
- знакомятся с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверяют, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверяют дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008. (в используемых градуировочных смесях молярная доля компонентов должна быть близка к молярной доле компонентов в поверочной смеси, а время, прошедшее после последней градуировки, не должно превышать 24 ч).

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре проверяют:

- 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.

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

6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 3 данной методики.

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

П р и м е ч а н и е - Допускается периодическую поверку проводить с использованием 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:

- кислород – азот;
- метан – диоксид углерода;
- н-бутан – нео-пентан.

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, 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:

- кислород – азот 1,5;
- метан – диоксид углерода 2,1;
- н-бутан – нео-пентан 1,3.

6.3 Определение соответствия программного обеспечения

6.3.1. Определение соответствия программного обеспечения ПО «Хромос Поток» проводят по номеру версии (идентификационный номер) и контрольной сумме расчетного модуля программного обеспечения.

Для просмотра номера версии и контрольной суммы выбирают в главном меню ПО «Хромос Поток» информационную страницу [О программе]. В представленной таблице указано: «Имя файла», «Версия», «Алгоритм» и «Контрольная сумма».

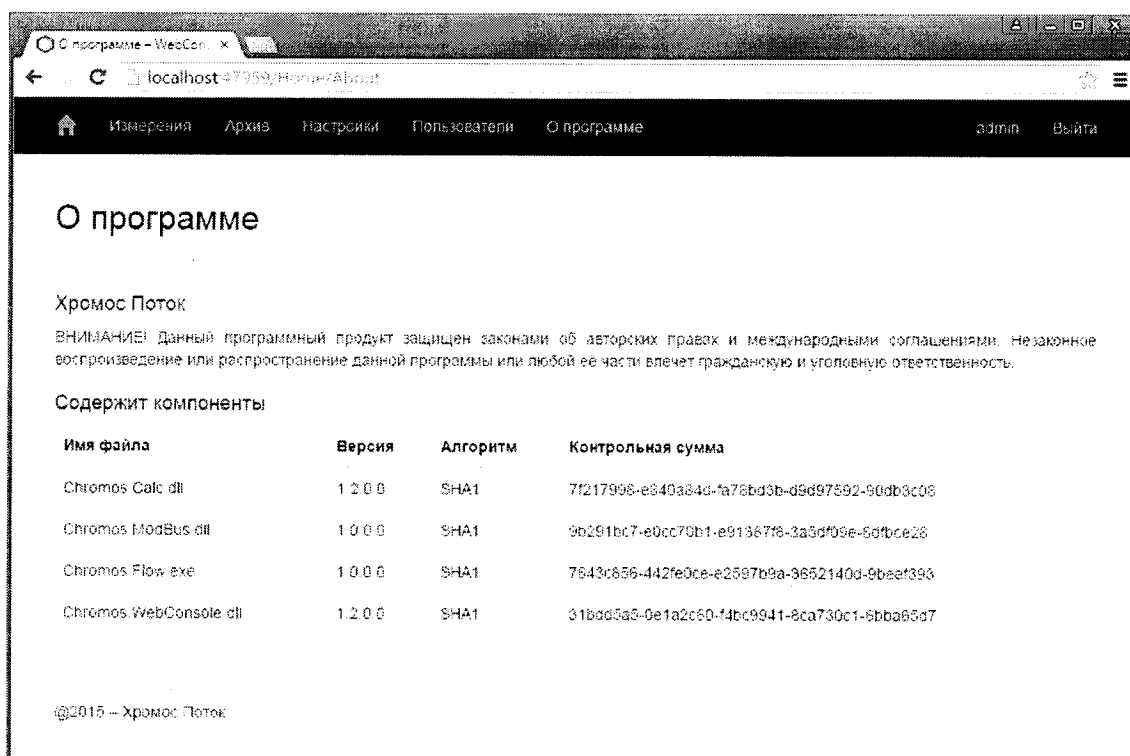


Рисунок 1 - Вид информационной страницы [О программе].

Считают, что хроматограф выдержал проверку по п.6.3, если номер версии и контрольная сумма расчетного модуля ПО «Хромос Поток», соответствуют данным, приведенным в таблице 3.

Таблица 3.

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Хромос Поток
Контролируемый файл:	Chromos.Calc.dll
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.2.0.0
Контрольная сумма ПО	7f217998-e840a84d-fa78bd3b-d9d97592-90db3c08

В случае изменения установленного ПО «Хромос Поток», номер версии и контрольную сумму, указанные в информационной странице [О программе], сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведёнными в документации на новое программное обеспечение.

6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 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 ГПП 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 ГПП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных 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

6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь №1, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

6.4.3 Операцию по п. 6.4.2 повторяют для ПГС №2.

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

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

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

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

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

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 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⁾
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	$0,06 \cdot x + 0,00024$
нео-пентан (2,2-Диметилпропан)	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гексаны (C_{6+} высшие) ³⁾	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Диоксид углерода	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Азот	$0,04 \cdot x + 0,0013$
Кислород + Аргон (Ar)	$0,06 \cdot x + 0,0012$
¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли компонента $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$. x – измеренное значение молярной доли компонента ГПП.	

6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

6.5.1 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа проводят 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. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 3.

6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь №1, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз. Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов.

6.5.3 Операцию по п. 6.5.2 проводят для ПГС №2.

6.5.4 Через 23 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по п. 6.5.2 и 6.5.3 данной методики.

6.5.5 Проверяют приемлемость полученных результатов измерения. Проверку приемлемости двух измерений проводят по значению расхождения r

$$r_j = |x_{j1} - x_{j24}| \quad (3)$$

где x_{j1} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное непосредственно после градуировки хроматографа по ГОСТ 31371.7-2008;

x_{j24} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное через 23 ч непрерывной работы хроматографа.

П р и м е ч а н и е - При определении изменения выходного сигнала за 23 часа непрерывной работы хроматографа допускается использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 6.4 данной методики.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения расхождения r_j не превышают пределов допускаемых значений R_{kj}^* , вычисляемых по формуле

$$R_{kj}^* = 0,8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2,0 \cdot (U_{oj}^{grad})^2} \quad (4)$$

где U_{oj} – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений рассчитанная по ГОСТ 31371.7-2008 для значения молярной доли j -го компонента, равного значению его молярной доле в поверочной смеси, %;

U_{oj}^{grad} – относительная расширенная неопределенность значения молярной доли j -го компонента в поверочной смеси, % рассчитанная по Приложению Б ГОСТ 31371.7-2008.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

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

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

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 специализированный «Хромос ПГХ-1000»

Зав. № _____

в комплектации с системой пробоотбора _____

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 определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа _____

Заключение _____

Поверитель: должность, ФИО _____

(подпись)