

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.
Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП

«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

К.В. Гоголинский

М.п. _____ 2016 г.



Государственная система обеспечения единства измерений
Анализаторы серы, азота и хлора серий 6000, 7000
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-2010-2016

Зам. руководителя отдела
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
А.Б. Копыльцова

Санкт-Петербург
2016

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы серы, азота и хлора серий 6000, 7000 с детекторами серы (TS), азота (TN), хлора (TX) (далее анализаторы) и устанавливает методы и средства их первичной поверки после ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками – 1 год.

1. Операции поверки

№	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			первичной	периодической
1.	Внешний осмотр, проверка комплектности	7.1.	да	да
2.	Опробование и проверка общего функционирования	7.2.	да	да
3.	Подтверждение соответствия ПО	7.3.	да	да
4.	Определение метрологических характеристик	7.4.	да	да

Допускается проведение поверки анализатора только с используемыми детекторами и в рабочем диапазоне измерений в соответствии с заявлением владельца анализатора, с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

2. Средства поверки

При проведении поверки используют следующие СО и реактивы:

2.1 Государственные стандартные образцы массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) ГСО 10150-2012 (СО ХОН-ПА) и/или Государственные стандартные образцы содержания хлорорганических соединений в нефти ГСО 8860-2007, 8861-2007, 8862-2007 (ХО-0,4-ЭК, ХО-13-ЭК, ХО-130-ЭК) и/или Государственные стандартные образцы массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) ГСО 10741-2016 (СО ХН-ПА) и/или Государственные стандартные образцы состава хлорбензола ГСО 7142-95. Характеристики ГСО приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	Тип/номер СО	Номер СО	Наименование СО	Аттестованное значение СО, мг/кг (млн ⁻¹)	Границы допускаемых значений относительной погрешности, при P = 0,95, %
1	Массовой доли хлорорганических соединений в нефти	10150-2012	ХОН-ПА(0)	<1	-
2			ХОН-ПА(2)	2-4	± 13
3			ХОН-ПА(5)	5-7	± 13
4			ХОН-ПА(10)	8-10	± 13
5			ХОН-ПА (30)	27-33	± 13
6			ХОН-ПА (50)	45-55	± 13
7	Содержания хлорорганических соединений	8860-2007	ХО-0,4-ЭК	0,3-0,5	± 20
8		8861-2007	ХО-13-ЭК	12-14	± 6
9		8862-2007	ХО-130-ЭК	120-140	± 1,5
10		10741-2016	ХН-ПА(0)	<1	-
11			ХН-ПА(0,5)	0,3-0,5	± 1
12			ХН-ПА(1)	0,8-1,2	± 1
13			ХН-ПА(2)	1,5-2,5	± 1

14	Массовой доли хлорорганических соединений в нефти		ХН-ПА (5)	4-6	± 1
15			ХН-ПА (10)	8-14	± 1
16			ХН-ПА (20)	14-22	± 1
17			ХН-ПА (25)	22-28	± 1
18			ХН-ПА (50)	45-55	± 1
19			ХН-ПА (100)	80-140	± 1
20			ХН-ПА (200)	170-200	± 1
21	Государственные стандартные образцы состава хлорбензола	ГСО 7142-95		Массовая доля основного вещества (хлорбензола), %, 99,30-99,98	± 0,2
22	ГСО состава растворов хлорбензола в метаноле	ГСО 7142-95м		900 - 1000	±0,2

Допускается применение контрольных растворов (КР), приготовленных на основе ГСО 7142-95 и ГСО 7142-95м. КР на основе ГСО 7142-95 готовят в соответствии с обязательным Приложением 2 (таблица 1). В качестве растворителя используют «Изооктан без хлора и серы» (БХС) «химически чистый», ТУ 2631-082-44493179-02 с изм. 1. Граница относительной погрешности ($\pm\delta$) % при ($P=0,95$) оценена по формулам (1) и (2) Приложения 2. Срок годности 1 месяц.

Контрольные растворы на основе ГСО 7142-95М 50Р1 (хлорбензол в метаноле) готовят в соответствии с приложением к паспорту ГСО, п 2.4.2.1, в качестве растворителя использован «Изооктан без хлора и серы». Относительная погрешность приготовления не превышает 3,5%.

2.2 Государственные стандартные образцы массовой доли азота в нефтепродуктах ГСО 10318-2013 (СО МДАН-ПА). Характеристики ГСО приведены в таблице 3.

Таблица 3

Метрологические характеристики СО азота.

№ п/п	Номер СО	Аттестованная характеристика	Аттестованное значение (интервал аттестованных значений)	Границы относительной погрешности $P = 0,95$, %
1	ГСО 10318-2013 МДАН-ПА-1		Комплект СО от 0,05 до 1,0 0 (матрица)	-
			0,05	±5
			0,1	±5
			0,2	±5
			0,5	±5
			1,0	±5
2	ГСО 10318-2013 МДАН-ПА-2	Массовая доля азота, мг/кг (ppm)	Комплект СО от 1,00 до 20,00 0 (матрица)	-
			1,00	±5
			2,00	±5
			5,00	±3
			10,00	±3
			20,00	±3
3			Комплект СО	

	ГСО 10318- 2013 МДАН- ПА-3	от 1,00 до 1,00 0 (матрица) 1,00 5,00 10,00 50,00 100,00	- ±5 ±3 ±3 ±3 ±2,5
4	ГСО 10318- 2013 МДАН- ПА-4	Комплект СО от 1,00 до 1,00 0 (матрица) 50,0 100,0 200,0 500,0 1000,0	- ±3 ±2,5 ±2,5 ±2,5 ±2,5
5	ГСО 10318- 2013 МДАН- ПА-5	Комплект СО от 1,00 до 1,00 0 (матрица) 500,0 1000,0 2000,0 5000,0 10000,0	- ±2,5 ±2,5 ±2,5 ±2,5 ±2,5

2.3 Государственные стандартные образцы содержания микропримесей серы в нефтепродуктах ГСО 9391-2009 ССН-ВНИИМ-5, 9392-2009 ССН-ВНИИМ-10 и/или Государственные стандартные образцы массовой доли серы в нефтепродуктах ГСО 9031-2008 ... ГСО 9238-2008 и/или комплект ГСО СС-ПА (с индексом «УФ» для методик измерений и СИ содержания серы в нефтепродуктах методом ультрафиолетовой флуоресценции). Характеристики ГСО приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ п/п	Номер СО	Индекс СО	Интервал значений массовой доли серы в образце, %	Границы относительной погрешности Р = 0,95, %
1	9391-2009	ГСО ССН-ВНИИМ-5	0,00045 – 0,00055	±4
2	9392-2009	ГСО ССН-ВНИИМ-10	0,0009 – 0,0011	±3
3	9031-2008	СН-ВНИИМ-0,005	0,0045 – 0,0055	±3
4	9032-2008	СН-ВНИИМ-0,01	0,0090 – 0,0110	±2,5
5	9035-2008	СН-ВНИИМ-0,1	0,090 – 0,110	±2,5
№ п/п	№ стандартного образца	Индекс СО	Интервал значений массовой доли серы в образце, мг/кг (млн ⁻¹)	Границы относительной погрешности Р = 0,95, %
6		ССН-ПА (2/УФ) (10202-2013)	2,0 ÷ 2,5	±2,5
7		ССН-ПА (5/УФ) (10202-2013)	4,5 ÷ 5,5	±2,5
8		ССН-ПА (10/УФ) (10202-2013)	9 ÷ 11	±2,5
9		ССН-ПА (20/УФ) (10202-2013)	18 ÷ 22	±2,5

10	ГСО СС-ПА комплект	ССН-ПА (30/УФ) (10202-2013)	27 ÷ 33	±2,5
11		ССН-ПА (40/УФ) (10202-2013)	36 ÷ 44	±2,5
12		ССН-ПА (50/УФ) (10202-2013)	45 ÷ 55	±2,5
13		ССН-ПА (60/УФ) (10202-2013)	55 ÷ 65	±2,5
14		ССН-ПА (150/УФ) (10202-2013)	145 ÷ 155	±2,5
15		ССН-ПА (350/УФ) (10202-2013)	345 ÷ 355	±2,5
16		ССН-ПА (500/УФ) (10202-2013)	495 ÷ 500	±2,5

2.4 Изоктан эталонный по ГОСТ 12433-83 или Изоктан без хлора и серы (БХС) «химически чистый», ТУ 2631-082-44493179-02 с изм. 1;

2.5 Средства измерений условий окружающей среды.

2.6 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблицах, но допущенных к применению в РФ в установленном порядке, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

2.7 Все средства поверки должны иметь действующие знаки поверки, а стандартные образцы – действующие паспорта.

3. Условия поверки

3.1. При проведении поверки должны выполняться следующие условия

Таблица 3

Температура окружающего воздуха в помещении	От 15 до 30 °С
Относительная влажность воздуха	От 20 до 85 %
Атмосферное давление	От 80 до 106 кПа

4. Требования безопасности

4.1. При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021, а при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.2.007.0.

4.2. Помещение, в котором осуществляется поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с приборами в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих с прибором по безопасности труда производят по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации поверителей

5.1. К проведению измерений по поверке допускаются лица:

- имеющие опыт работы с электронными средствами измерений;
- изучившие техническое описание поверяемого прибора и методику поверки конкретного типа прибора;
- прошедшие обучение в соответствии с ССБТ по ГОСТ 12.0.004-79 и имеющие квалификационную группу не ниже 1, согласно "Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденных Госэнергонадзором от 21.12 1984 г.

6. Подготовка к поверке

6.1. Установка и подготовка анализатора к работе осуществляется в соответствии с эксплуатационной документацией (ЭД или РЭ).

5.2. Перед проведением поверки анализатор следует прогреть не менее 2-х часов.

5.3. Контрольные растворы хлоридов на основе СО состава хлорбензола (ГСО 7142-95) готовят в соответствии с Приложением 2.

5.4. В соответствии с ЭД производителя проводится проверка стабильности хранящейся в памяти анализатора градуировочной зависимости (серы, азота или хлора в зависимости от модели и типа детектора) с помощью градуировочных смесей. Если градуировочная зависимость не обеспечивает заданной ЭД точности определения, проводят новую градуировку согласно рекомендациям ЭД (рисунок 1).

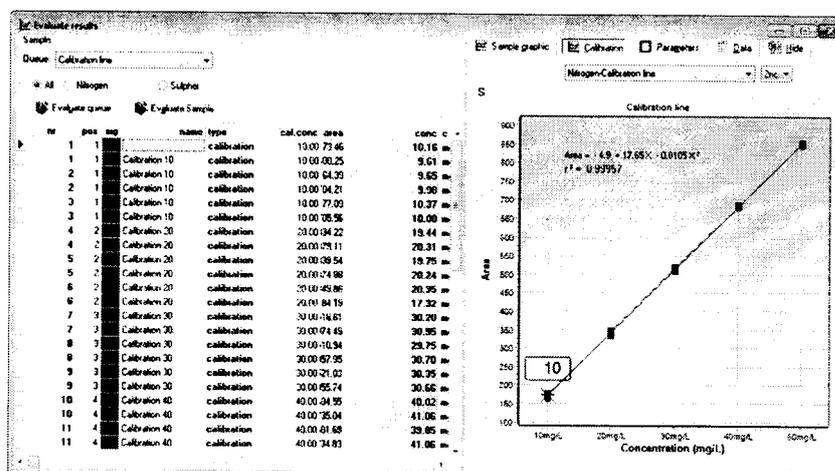


Рис 1. Вид экрана дисплея после завершения градуировки.

7. Проведение поверки

7.1. Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений анализатора;
- чистоту анализатора, отсутствие следов коррозии, подтеков химических реактивов;
- соответствие комплектности, указанной в ЭД;
- четкость обозначений и маркировки.

7.2. Опробование.

- включить кнопку питания анализатора и проверить, что анализатор проходит режим самодиагностики;
- вывести на рабочий режим кварцевую печь-реактор;
- если анализатор находился в режиме ожидания, необходимо вывести на режим кварцевую печь-реактор.

7.3. Проверка соответствия ПО заключается в определении номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Вывод номера версии на экран прибора осуществляется путем запуска ПО и вызова меню «About...» в закладке Help. Копия экрана с указанием версии ПО показана на рисунке 2. Результат проверки считается положительным, если номер версии на экране соответствует номеру версии, указанному в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений или выше (рисунок 2).



Рисунок 2. Внешний вид экрана с идентификацией ПО после включения на стадии прогрева анализатора

7.4. Определение метрологических характеристик.

7.4.1. Проверка относительной погрешности измерений массовой доли хлора, азота или серы.

Определение относительной погрешности анализатора проводится с помощью стандартных образцов, указанных в таблицах 2 – 4 и/или контрольных растворов, указанных в Приложении 2. Для поверки используют не менее одного СО или КР в каждом поддиапазоне измерений анализатора. Допустимо проводить поверку в рабочем диапазоне измерений анализатора, если анализатор используется в более узком диапазоне измерений, чем указано в технической документации¹, при этом используют не менее трёх СО из таблиц 2 – 4 или КР из приложения 2, значение массовой доли элементов в которых находится примерно в начале, середине и конце рабочего диапазона.

7.4.2. Порядок проведения измерений:

- вывести анализатор на рабочий режим и прогреть в течении не менее 30 минут после выхода на готовность;
- открыть окно «Queue manager», нажав на соответствующую кнопку на верхней панели окна программы;
- задать в окне единичный анализ, нажав кнопку «Add» и заполнив, появившееся окно. При этом следует выбрать калибровку, соответствующую анализируемому образцу по концентрации. Подтвердить внесенные данные нажатием кнопки Ok;
- нажатием кнопки «Analyze» запустить подготовку к процессу анализа. Следовать указаниям системы по введению образца в ручном режиме. При наличии автосамплера процесс запустится автоматически с отбором пробы из указанной позиции в лотке;
- после завершения анализа результат будет доступен в окне «Evaluate Result»;
- повторить указанные действия для всех СО или КР.

7.4.2. Проводят по два единичных измерения для каждого СО или КР и вычисляют относительную погрешность анализатора для каждого единичного измерения по формуле (1):

¹ Должно быть утверждено Руководителем структурного подразделения, в котором эксплуатируется анализатор.

$$\delta_i = \frac{|C_{amm} - C_i|}{C_{amm}} \times 100\% \quad (1)$$

где: C_i - i -ый результат измерения массовой доли хлора, азота или серы, мг/кг;

C_{amm} - действительное значение массовой доли хлора, азота или серы рассчитанное по Приложению 2 или указанное в паспорте на СО.

За значение относительной погрешности принимается максимальное значение, полученное в п. 7.4.1 – 7.4.2.

7.4.3. Определение СКО анализатора проводится по результатам 5 измерений массовой доли хлора, азота или серы по одному из контрольных растворов или СО. Значение массовой доли элемента в КР или СО выбирают примерно в середине каждого поддиапазона измерений. Допускается определение СКО с использованием пробы нефтепродукта. Шприц для образца предварительно промывают небольшими порциями материала СО или нефтепродукта не менее двух раз. Проводя пять измерений ($n=5$). СКО случайной составляющей погрешности σ (%) рассчитывают по формуле (2):

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

где

X_i - результат i -го измерения массовой доли компонента в стандартном образце или пробе, млн⁻¹

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (3)$$

n - число измерений.

7.4.4. Анализатор считается выдержавшим поверку, если относительная погрешность и ОСКО результатов измерений для каждого СО или КР не превышают значений, указанных в Таблице 5.

Таблица 5

Наименование характеристики	Значение характеристики
Пределы допускаемой относительной погрешности анализатора, %, при измерении массовой доли хлора От 0,3 до 2 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 2 до 5 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 5 до 200 мг/кг (млн ⁻¹)	± 40 ± 30 ± 10
Относительное СКО, % при измерении массовой доли хлора От 0,3 до 2 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 2 до 5 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 5 до 200 мг/кг (млн ⁻¹)	15 10 3
Пределы допускаемой относительной погрешности анализатора, % при измерении массовой доли серы От 2 до 10 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 10 до 1000 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 1000 до 1500 мг/кг (млн ⁻¹)	± 20 ± 10 ± 5
Относительное СКО, % при измерении массовой доли серы От 2 до 10 мг/кг (млн ⁻¹) Свыше 10 до 1000 мг/кг (млн ⁻¹)	10 5

Свыше 1000 до 1500 мг/кг (млн ⁻¹)	2
Пределы допускаемой относительной погрешности анализатора, % при измерении массовой доли азота	
От 0,05 до 1 мг/кг (млн ⁻¹)	± 40
Свыше 1 до 10 мг/кг (млн ⁻¹)	± 20
Свыше 10 до 1000 мг/кг (млн ⁻¹)	± 10
Свыше 1000 до 10000 мг/кг (млн ⁻¹)	± 5
Относительное СКО, % при измерении массовой доли азота	
От 0,05 до 0,5 мг/кг (млн ⁻¹)	20
Свыше 0,5 до 10 мг/кг (млн ⁻¹)	10
Свыше 10 до 1000 мг/кг (млн ⁻¹)	5
Свыше 1000 до 10000 мг/кг (млн ⁻¹)	2

8. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

- 8.1. Результаты поверки оформляются протоколом, рекомендуемая форма которого приведена в приложении 1.
- 8.2. При положительном результате первичной/периодической поверки выдается свидетельство о поверке в соответствии с формой, указанной в документе ПР 50.2.006-94 «Правила по метрологии. ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений»
- 8.3. При отрицательных результатах поверки анализатор к эксплуатации не допускается, свидетельство о предыдущей поверке аннулируется и выдается извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с ПР 50.2.006.

**ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ
анализатора**

Модель _____
Детектор _____
Зав.№ _____
Принадлежит _____
ИНН владельца _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

относительная влажность _____ %.

Наименование документа, по которому проводилась поверка:

Средства поверки

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

Таблица 1

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения

1. Результаты внешнего осмотра _____

2. Результаты определения относительной погрешности анализатора

№ ГСО/КР	Аттестованное значение массовой доли компонента, млн ⁻¹	Результаты измерений массовой доли компонента, млн ⁻¹	Относительная погрешность, %
СКО относительной погрешности, %			

Результат проведения поверки _____

Поверитель _____

(подпись)

Дата _____

Методика приготовления контрольных растворов хлора

Для приготовления контрольных растворов хлорбензола в изооктане применяют следующее оборудование и реактивы:

- весы аналитические, специального класса точности, с пределом взвешивания 210 г, погрешность взвешивания ± 0.0001 г.
- колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-20-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770-74.
- пипетки 2-ого класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.
- термометр ртутный по ГОСТ 28298-90.

Приготовление контрольных растворов проводят при температуре от 15 до 25 °С.

Приготовление раствора 1С1 с массовой долей хлоридов 1,000 %: навеску ГСО ($m_{\text{ГСО}}$) $6,355 \pm 0,001$ г растворяют в колбе с притертой пробкой примерно в 50 см^3 изооктана и доводят массу раствора до 200,00 г. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Для приготовления контрольных растворов 2С1 - 9С1 этот раствор разбавляют изооктаном в соответствии с Таблицей 1.

Таблица 1

Количество реагента или ГСО	Конечный объем контрольного раствора, см^3	Значение массовой доли хлора, млн^{-1}	Индекс контрольного раствора
Контрольные растворы общего хлорбензола в изооктане			
Навеска хлорбензола $6,355 \pm 0,01$ г		10000	1С1
Аликвота раствора 1С1 50 см^3	500	1000	2С1
Аликвота раствора 2С1 20 см^3	100	200,0	3С1
Аликвота раствора 2С1 10 см^3	100	100,0	4С1
Аликвота раствора 2С1 5 см^3	100	50,0	5С1
Аликвота раствора 5С1 20 см^3	100	10,0	6С1
Аликвота раствора 5С1 10 см^3	100	5,0	7С1
Аликвота раствора 6С1 20 см^3	100	2,0	8С1
Аликвота раствора 6С1 10 см^3	100	1,0	9С1

Допускается готовить КР с другой массовой долей хлора.

Погрешность действительного значения концентрации контрольного раствора по процедуре приготовления рассчитывают по формуле (1) для растворов, приготовленных по навескам, и по формуле (2) для растворов, приготовленных объемным разбавлением.

$$\Delta_C = 1,1 * \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2} \quad (1)$$

- где: С-концентрация контрольного раствора, %;
 m_1 – масса навески ГСО, г;
 m_2 – масса раствора, г;
 Δm – погрешность весов, г;
 δ – предел обнаружения примесей при контроле чистоты растворителя, %;
 c_a – аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, %;

Δc_a – относительная погрешность аттестованного значения ГСО, %.

$$\Delta_C = 1,1 * \sqrt{\left(\frac{\Delta v_1}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_2}{v_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_a}{c_a}\right)^2} \quad (2)$$

- где: C – концентрация контрольного раствора, %;
 v_1 – объем раствора, отмеряемый пипеткой, см³;
 v_2 – объем мерной колбы, см³;
 Δv_1 – предел погрешности используемой пипетки, см³;
 Δv_2 – предел погрешности используемой мерной колбы, см³;
 δ – предел обнаружения примесей при контроле чистоты растворителя, %;
 c_a – аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, %;
 Δc_a – относительная погрешность аттестованного значения ГСО, %.

При использовании средств измерения, ГСО и реактивов, указанных в п.1 настоящего приложения, относительная погрешность контрольных растворов, приготовленных по данной методике, не превышает 3%.