

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



УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУП
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

К.В. Гоголинский
07 2017 г


Государственная система обеспечения единства измерений

**Комплекс переносной аналитический
«КПА-СПГ»**

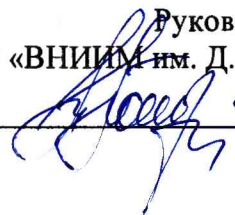
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 242-2119 -2017

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


Ю.А. Кустиков

Разработал
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


Т.А. Попова

Санкт - Петербург
2017

Настоящая методика поверки распространяется на комплекс переносной аналитической модели «КПА-СПГ» (далее – комплекс), предназначенный для измерения молярной доли компонентов сжиженного природного газа (СПГ).

Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографов при выпуске из производства, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год.

1 Операции поверки

1.1 При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6.1	Да	Да
Опробование	6.2		
- определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов газа природного (ГП)	6.2.1	Да	Да
- проверка герметичности устройства дозирования и регазификации пробоотборного блока	6.2.2	Да	Нет
- проверка герметичности пробоотборного блока	6.2.3	Да	Да
Определение метрологических характеристик	6.3		
- определение пределов абсолютной погрешности комплекса	6.3.1	Да	Нет
- определение абсолютной погрешности аналитического блока и проверка диапазона измерений	6.3.2	Нет	Да

1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка комплекса прекращается, и комплекс признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

2 Средства поверки

Т а б л и ц а 2

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
4.1; 6	Термометр лабораторный ТЛ-4 №2, диапазон измерений (0 – 55)°С, цена деления 0,1°С; ГОСТ 28498-90
4.3; 6	Барометр-анероид БАММ-1. Диапазон измерения от 80 до 110 кПа. ТУ 25-04-1618-72
4.2; 6	Гигрометр психрометрический ВИТ-1, диапазон измерений температур (0-25)°С, диапазон измерений влажности (20-90) %, ТУ 25-11.1645-84
6.2.2	Манометр по ГОСТ 2405—88 с верхним пределом диапазона измерений 2,5 МПа, класс точности 1,5.
6.2.2	Жидкий азот по ГОСТ 9293—74 в сосуде Дьюара по ГОСТ 16024—79.
6.2.3	Манометр по ГОСТ 2405—88 с верхним пределом диапазона измерений 10 МПа, класс точности 1,5.
6.2.2 и 6.2.3	Газообразный азот по ГОСТ 9293—74 в баллоне под давлением по ГОСТ 949—73
6.2.1, 6.3	Стандартные образцы природного газа и сжиженных углеводородных газов согласно таблицам 3 и 4 (ГСО № 10770-2016 и ГСО №10772-2016)

2.1 Все средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, поверочные газовые смеси в баллонах под давлением – действующие паспорта.

2.2 Допускается применение других средств поверки, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

Т а б л и ц а 3 – Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов состава газовых смесей (ГСО 10772-2016)

Определяемый компонент	ГСО № 1		ГСО № 2	
	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %
Этан	0,0010-0,0050	2,5	12 - 15	0,5
Пропан	0,0010-0,0050	2,5	4 - 6	0,6
Изобутан	0,0010-0,0050	2,5	3 - 4	0,6
н-бутан	0,0010-0,0050	0,75	3 - 4	0,4
Изопентан	0,0010-0,0050	0,75	1,5 – 2,0	0,4
н-Пентан	0,0010-0,0050	0,75	1,5 – 2,0	0,4
Неопентан	0,0010-0,0050	2,5	0,025- 0,05	1,0
н-Гексан	0,0010-0,0050	0,75	0,5-1,0	0,5
Азот	0,0050-0,010	1,5	10 - 15	0,3
Кислород	0,0050-0,010	1,5	1,5 – 2,0	0,4
Диоксид углерода	0,0050-0,010	1,5	7,5 - 10	0,4
Метанол	0,0010-0,0050	2,5	0,025- 0,05	0,4
Метан	Ост.	-	Ост.	-

Т а б л и ц а 4 – Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов состава газожидкостных смесей (ГСО 10770-2016)

Определяемый компонент	ГСО № 3		ГСО № 4	
	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %
Этан	2,5 - 5	0,75	0,5 – 1,5	1,25
Пропан	Ост.	0,2	0,5 – 1,5	1,25
н-Бутан	2,5 - 5	0,75	Ост.	0,1
н-Пентан	1,5 - 3	0,75	0,5 – 1,5	1,25
н-Гексан	0,5 – 1,5	0,75	0,5 – 1,5	1,25

н-Гептан	0,4 – 0,5	1,25	0,05 – 0,15	1,75
----------	-----------	------	-------------	------

Окончание таблицы 4

Определяемый компонент	ГСО № 3		ГСО № 4	
	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, %	Молярная доля, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, %
Метан	0,75-1,25	1,25	0,5 – 1,5	1,25
Азот	0,05-0,15	1,25	0,25 – 0,5	1,25
Диоксид углерода	0,05 -0,15	1,25	0,25 – 0,5	1,25

3 Требования безопасности

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

- 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 уполномоченное лицо, имеющее удостоверение поверителя, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на комплекс, ознакомленные ГОСТ Р 56021—2014, ГОСТ 8.578—2014, знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III, знающие правила безопасности при работе с криогенными жидкостями;
- для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего комплекс (под контролем поверителя).

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации ШДЕК.413538.001 РЭ.

4 Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- 4.1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°C
- 4.2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°C) от 20 до 80%
- 4.3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа
- 4.4. Напряжение питания 230_{-20}^{+15} В частотой (50±1) Гц.

5 Подготовка к поверке

Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- комплекс и баллоны с ГСО должны быть выдержаны при температуре поверки в течение не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечить условия проведения поверки согласно разделу 4 настоящей методики;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на комплекс, описанием программного обеспечения «ChemStation» и настоящей методикой поверки;
- подготовить комплекс к работе согласно разделу 2 руководства по эксплуатации ШДЕК.413538.001 РЭ;
- идентифицировать используемое программное обеспечение по контрольной сумме исполняемого кода, рассчитанного по алгоритму MD5.

Идентификационные данные должны соответствовать указанным в таблице 5.

Таблица 5

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ChemStation
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)	7f01709459091da674f629c240d89236
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора программного обеспечения	MD5
Номер версии ПО «ChemStation»	Версия А.10.02(1757)
Исполняемый файл	HP CORE.EXE

Примечание – В случае изменения установленного ПО номер версии и/или контрольная сумма ПО сравнивается с номером версии и/или контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

- проверить время проведения последней градуировки хроматографа Agilent 3000A Micro GC выполненной согласно подраздела 2.4.4 ШДЕК.413538.001 РЭ (используемые градуировочные смеси должны содержать молярные доли компонентов близкие к содержанию молярной доли компонентов в поверочной смеси, а время, прошедшее после последней градуировки не должно превышать 24 ч). Если после последней градуировки прошло 24 часа, а также при первичной поверке и после ремонта хроматографа проводят градуировку согласно подраздела 2.4.4 ШДЕК.413538.001 РЭ с использованием стандартных образцов эталонов сравнения имитаторов природного газа, например, ГСО 10772-2016, с диапазонами молярной доли компонентов, приведенными в таблице 3.

6 Проведение поверки

6.1. Внешний осмотр

6.1.1 При проведении внешнего осмотра хроматографа должно быть установлено:

- 1) отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность блоков комплекса;

2) наличие маркировки комплекса, согласно подразделу 1.2.3 руководства по эксплуатации ШДЕК.413538.001 РЭ;

3) комплектность комплекса, согласно таблице 3 подраздела 1.1.3 руководства по эксплуатации ШДЕК.413538.001 РЭ;

4) наличие всех видов крепежа;

П р и м е ч а н и е – Проверку комплектности комплекса проводят только при первичной проверке при выпуске из производства.

6.1.2 Комплекс считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

6.2. Опробование

6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГП проводят с использованием поверочной газовой смеси № 2 (таблица 3).

П р и м е ч а н и е – Допускается периодическую проверку проводить с использованием одной или нескольких поверочных газовых смесей с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

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

Степень газохроматографического разделения определяют для следующих пар компонентов:

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

6.2.1.2 Подают на вход хроматографа ГСО. Выполняют отбор пробы ГСО в соответствии с Руководством по эксплуатации ШДЕК.413538.001 РЭ, регистрируют хроматограмму ГСО.

6.2.1.3 Разрешение двух соседних пиков компонентов определяется по хроматограмме ГСО с помощью программного обеспечения по формуле

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{t_y^A - t_y^B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

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

λ_A, λ_B – значения ширины пиков А и В в основании пиков.

6.2.1.4 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГП, не менее:

– азот – метан	0,75;
– метан – диоксид углерода	1,7;
– диоксид углерода – этан	1,7;
– н-бутан – неопентан	0,8;
– кислород – азот	2,7.

Если хроматограф не выдержал проверку по п. 6.2, то оператор, обслуживающий хроматограф, согласно руководству эксплуатации на хроматограф, проводит кондиционирование колонки, затем испытания по п. 6.2 повторяют. В случае, если хроматограф повторно не прошел проверку по п. 6.2, комплекс признается прошедшим проверку с отрицательным результатом.

6.2.2 Проверка герметичности устройства дозирования и регазификации пробоотборного блока

Проверку герметичности устройства дозирования и регазификации СПГ (далее – устройство) проводят после воздействия на него низкой температуры рабочей среды – криогенной жидкости.

6.2.2.1 Перекрывают с помощью вентиля вход в баллон-пробоотборник пробоотборного блока. Открывают вентиль на линии подачи и приоткрывают вентиль на линии сброса.

6.2.2.2 В устройство подают жидкий азот при температуре минус 196 °С из сосуда Дьюара с небольшим расходом до захлаживания устройства, которое фиксируют по наличию непрерывной струи жидкого азота из линии сброса. Продолжают пролив жидкого азота в течение не менее 10 мин, после чего прекращают подачу жидкого азота.

6.2.2.3 Выдерживают пробоотборный блок до полного испарения азота из устройства и достижения температуры окружающей среды.

6.2.2.4 Закрывают кран на линии сброса СПГ и создают в устройстве избыточное давление путем подачи азота из баллона под давлением. Давление в устройстве контролируют с помощью манометра. После достижения давления, равного 2 МПа, закрывают вентиль на баллоне с азотом и кран на линии подачи СПГ пробоотборного блока.

6.2.2.5 Фиксируют значение созданного давления P_1 , выдерживают устройство под давлением в течение 1 ч и фиксируют показание манометра P_2 .

6.2.2.6 Комплекс считается выдержавшим проверку, если отсутствуют видимые изменения и повреждения конструкции устройства и изменение давления, вычисленное по формуле

$$\Delta P = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \cdot 100, \quad (1)$$

не превышает 0,5 %.

6.2.3 Проверка герметичности пробоотборного блока

Проверку пробоотборного блока на герметичность при избыточном давлении проводят в следующем порядке:

6.2.3.1 Закрывают вентиль на линии сброса СПГ и при открытых вентилях на линии подачи СПГ и входа регазифицированного СПГ в баллон-пробоотборник, создают давление в системе путем подачи азота из баллона.

6.2.3.2 Значение создаваемого давления контролируют по манометру, установленному на линии подачи СПГ, подачу азота прекращают после достижения давления, равного 8 МПа.

6.2.3.3 Фиксируют значение созданного давления P_3 , выдерживают пробоотборный блок под давлением в течение 2 ч и фиксируют показание манометра P_4 .

6.2.3.4 Комплекс считается выдержавшим проверку, если изменение давления, вычисленное по формуле, аналогичной (1), не превышает 0,2 %.

6.3 Определение абсолютной погрешности

6.3.1 Определение абсолютной погрешности комплекса

Определение абсолютной погрешности комплекса проводят с использованием поверочных газовых смесей № 3 и № 4 ГСО 10770-2016, с диапазонами молярной доли компонентов приведенными в таблице 3.

6.3.1.1 На линию сброса СПГ после вентиля устанавливают манометр для контроля давления при подаче газожидкостной смеси ГСО № 3, подают смесь в линию подачи СПГ, обеспечивая поддержания давления потока смеси, равного рабочему давлению по паспорту на ГСО № 3 минус (0,005 – 0,01) МПа.

6.3.1.2 После установления стабильного потока жидкости в линии сброса СПГ, проводят отбор пробы в устройство отбора и регазификации, закрывая вентили на линиях подачи и сброса и открывая вентиль подачи пробы в баллон-пробоотборник.

6.3.1.3 Нагревают устройство отбора и регазификации до температуры 100 °С и выдерживают при этой температуре не менее 30 мин. Выключают нагрев и выдерживают пробоотборный блок при комнатной температуре не менее 24 ч.

6.3.1.4 Аналогично проводят отбор и регазификацию пробы ГСО № 4.

6.3.1.5 Для проведения измерений готовят по два баллона с регазифицированными пробами, приготовленными с использованием ГСО № 3 и № 4.

6.3.1.6 Проводят измерения молярной доли компонентов с помощью аналитического блока и проверяют приемлемость результатов измерений в соответствии с подразделом 2.5 ШДЕК.413538.001 РЭ.

6.3.1.7 Комплекс считается выдержавшим проверку, если измеренное значение молярной доли каждого j -го компонента, $x_j^{\text{КПА-СПГ}}$ для каждой из двух регазифицированных проб ГСО № 3 и ГСО № 4, удовлетворяет неравенству

$$|x_j - x_j^{\text{КПА-СПГ}}| \leq \Delta(x_j), \quad (7)$$

где x_j – паспортное значение молярной доли j -го компонента в ГСО, %;

$\Delta(x_j)$ – значение абсолютной погрешности комплекса модели КПА-СПГ для измеренного значения молярной доли j -го компонента, приведенное в таблице 7.

6.3.2 Определение абсолютной погрешности аналитического блока и проверка диапазона измерений

Определение абсолютной погрешности аналитического блока и проверку диапазона измерений проводят с использованием поверочных газовых смесей № 1 и № 2 ГСО 10772-2016, с диапазонами молярной доли компонентов приведенными в таблице 3.

Т а б л и ц а 7

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонента, x , %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta_j$, %
Этан	0,001– 15	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Пропан	0,001 – 6,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изобутан	0,001 – 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
<i>n</i> -Бутан	0,001 – 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изопентан	0,001 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
<i>n</i> -Пентан	0,001 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Неопентан	0,0005 – 0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Гексаны	0,001 – 1,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Диоксид углерода	0,0025 – 10	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Азот	0,005 – 15	$0,02 \cdot x + 0,0004$
Кислород (суммарно A_g)	0,005 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Метанол	0,001 – 0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Метан	75–99,97	*)
*) Вычисляются методом квадратического суммирования Δ_j определяемых компонентов.		

6.3.2.1 Проводят по два измерения молярной доли компонентов в газовых смесях № 1 и № 2 с помощью аналитического блока и проверяют приемлемость результатов измерений в соответствии с подразделом 2.5 ШДЕК.413538.001 РЭ.

6.3.2.2 Аналитический блок комплекса считается выдержавшим проверку, если измеренное значение молярной доли каждого j -го компонента $x_j^{\text{КПА-СПГ}}$ для каждой из двух ГСО № 1 и ГСО № 2, удовлетворяет неравенству (7).

П р и м е ч а н и е – Допускается по заявке заказчика периодическую поверку проводить в суженном диапазоне молярной доли компонентов.

7 Оформление результатов поверки

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

7.2 Комплекс, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (далее Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 №1815).

7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию комплекса запрещают и выдают извещение установленной формы согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 с указанием причин непригодности.

7.4 Знак поверки комплекса модели «КПА-СПГ» наносится на свидетельство о поверке.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Комплекс переносной аналитической модели «КПА-СПГ»

Зав.№ 01-2017
Принадлежит ООО «МОНИТОРИНГ»
ИНН владельца 7810728738
Дата выпуска _____
Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;
атмосферное давление _____ кПа;
относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка МП 242-2019-2017

Средства поверки ГСО 10770-2016 и ГСО 10772-2016

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____

2. Результаты проверки степени газохроматического разделения компонентов ГГП

3 Результаты проверки герметичности устройства дозирования и регазификации

4 Результаты проверки герметичности пробоотборного блока

4 Результаты определения абсолютной погрешности комплекса _____

5 Результаты определения абсолютной погрешности аналитического блока

Заключение _____

Поверитель _____
(подпись)