

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

«28» февраля 2018 г.

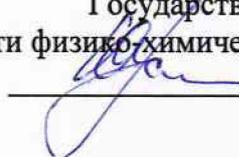


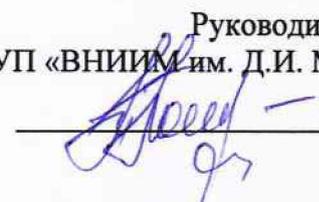
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы PGC1000

Методика поверки

МП-242-1955-2018

Руководитель
научно-исследовательского отдела
Государственных эталонов
в области физико-химических измерений

Ю.А. Кустиков

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

Т.А. Попова

Санкт - Петербург
2018 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы PGC1000, предназначенные для автоматических измерений содержания органических и неорганических веществ в различных газовых средах, в том числе газе горючем природном,

изготовленные «ABB Inc.», США.

и устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографов (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверки (в процессе эксплуатации).

Интервал между поверками - 1 год.

П р и м е ч а н и е – При работе по настоящей методике поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки хроматографов PGC1000 (хроматограф) должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень обязательных операций поверки.

№ п/п	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операций		
			первичная поверка		периодическая поверка
			перед вводом в эксплуатацию	после ремонта	
1	Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
2	Опробование: - определение соответствия программного обеспечения; - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала; - определение дрейфа нулевого сигнала.	6.2	Да	Да ¹⁾	Да ¹⁾
3	Определение метрологических характеристик: - определение предела детектирования; - определение относительного среднеквадратического отклонения выходных сигналов; - определение относительного изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы.	6.3	Да	Да ¹⁾	Да ¹⁾
4	Определение метрологических характеристик по документу на методику измерений	–	Нет	Да ²⁾	Да ²⁾
¹⁾ Проводится при отсутствии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа. ²⁾ Проводится при наличии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа					

1.2 Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации» допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам) для определения состава и свойств углеводородных газовых смесей, аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и внедренным на предприятии для данных хроматографов (см. сноски к таблице 1)

1.3 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка хроматографа прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

1.5 Допускается изменять порядок проведения операций поверки, например, сначала провести операции поверки с поверочной смесью ГСО-ПГС №1, а затем с ГСО-ПГС №2.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 2.2.

Таблица 2 – Средства поверки.

Номер пункта методики поверки	Наименование основных и вспомогательных средств поверки, номер документа, требования к СИ, основные технические и (или) метрологические характеристики
6.2.2, 6.2.3, 6.2.4, 6.3	Прибор комбинированный Testo-622, зарегистрированный в Федеральном информационном фонде под №53505-13
6.2.4, 6.3	Стандартные образцы состава газовой смеси H ₂ /N ₂ (He, Ar), например, ГСО 10259-2013 водород в гелии (0,5 - 1,0 об %), стандартные образцы состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1), например, ГСО 10540-2014 пропан в азоте (0,6 - 0,95 об %), стандартные образцы состава газовой смеси C ₃ H ₈ /N ₂ (He), например, ГСО 10262-2013 пропан в гелии (0,5 - 1,0 об %)

2.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных.

2.3 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке, а поверочная смесь - действующий паспорт.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- при работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.03.2014 г. № 116;

- 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 хроматографы, ГОСТ Р 52931-2008, ГОСТ 8.578-2014, знающие правила 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).

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

- 4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:
- температура окружающей среды от 15 до 25 °С;
 - атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
 - относительная влажность воздуха не более 80 %.

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф и баллон с поверочной газовой смесью при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечить условия проведения поверки согласно пункту 4 настоящей методики поверки;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- 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 органов управления, настройки и коррекции.

П р и м е ч а н и е – Проверку комплектации хроматографа проводят только при первичной поверке.

Прибор считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует всем перечисленным выше требованиям.

6.2 Опробование

При опробовании определяют герметичность газовых коммуникаций, соответствие программного обеспечения, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала и дрейф нулевого сигнала.

Все подключения и ввод режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией фирмы-изготовителя.

6.2.1 Определение соответствия программного обеспечения

Идентификацию встроенного программного обеспечения хроматографа проводят по модификации прибора при помощи программного обеспечения PCCU.

Номер версии выводится в информационном окне «Registry». Открытие этой экранной формы осуществляют из основного рабочего окна программы PCCU. В таблице диалогового окна «Registry» в графе «Flash software P/N» должна отображаться версия программного обеспечения (рисунок 1).

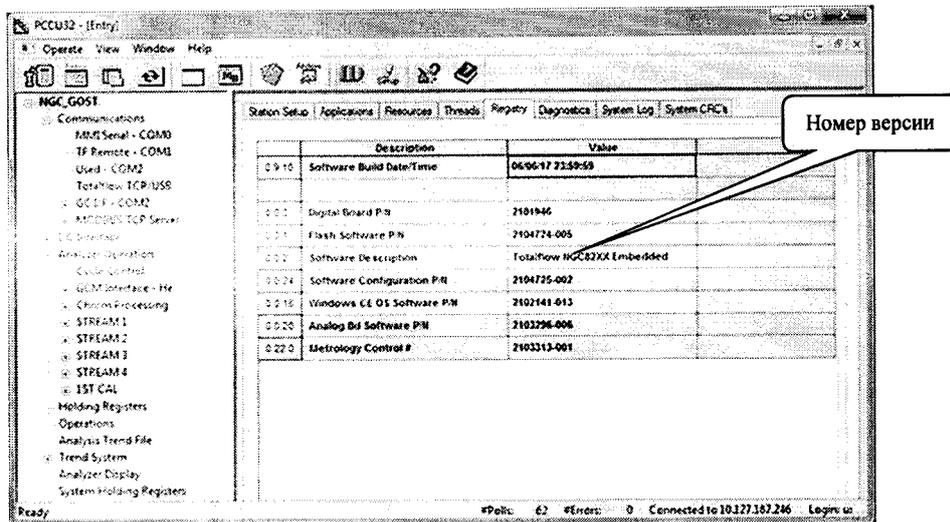


Рисунок 1 – Вид таблицы диалогового окна «Registry»

Автономное ПО PCCU идентифицируется по наименованию и номеру версии, их можно увидеть во вкладке Help/About PCCU (рисунок 2).

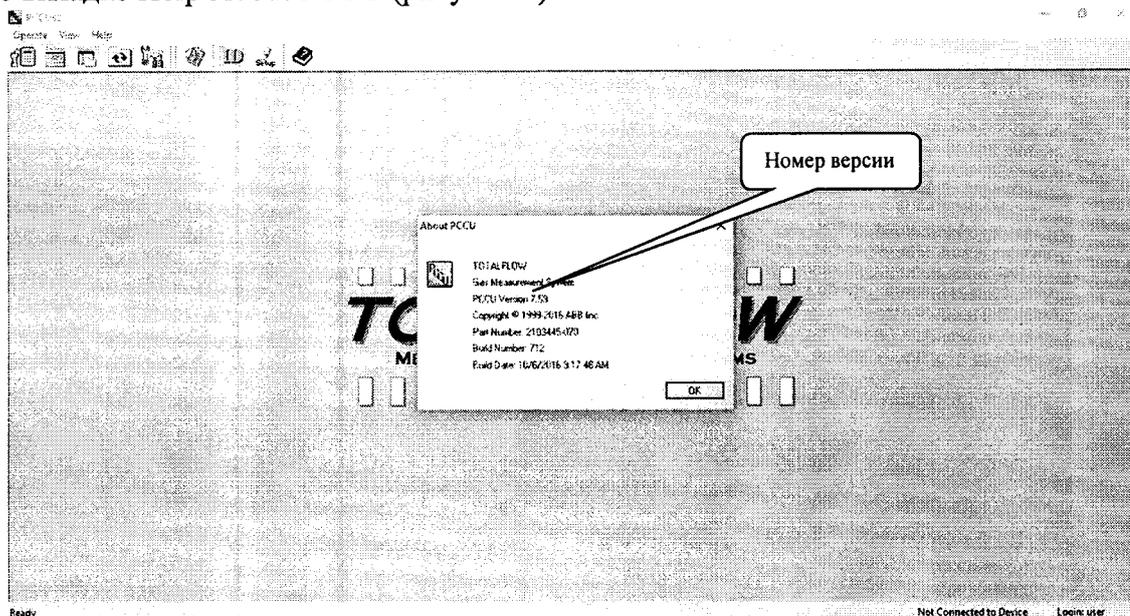


Рисунок 2 – Вид вкладки Help/About PCCU

Считается, что хроматограф выдержал проверку по п. 6.2.1, если данные диалогового окна «Registry» и вкладки Help/About PCCU номер версии соответствуют данным, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значения	
Идентификационное наименование ПО	–	PCCU
Номер версии (идентификационный номер) ПО	2104724-005	Не ниже 7.59
Цифровой идентификатор ПО	–	–

6.2.2 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

6.2.2.1 Определение шумов проводят без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. На кран дозатор вместо стандартного образца подается газ носитель. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов

длительностью не более 1с, не учитываются. Уровень флуктуационных шумов (ед. сч.) регистрируют в течение 30 мин при максимальном значении чувствительности хроматографа.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала (Δ_x^* , ед. сч.) определяют по формуле

$$\Delta_x^* = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (1)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала, зарегистрированное на хроматограмме, ед. сч. Полупериод (длительность импульса) не превышает 10 с;

K_{np} – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с технической документации на хроматограф, $K_{np} = 1$.

6.2.2.2 Считается, что результаты уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала положительные, если полученное значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значения 0,5 мкВ.

6.2.3 Определение дрейфа нулевого сигнала

6.2.3.1 В течение 1 часа регистрируют хроматограмму без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. На кран дозатор вместо стандартного образца подается газ носитель.

За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 часа.

Значения дрейфа нулевого сигнала (Δ_y^* , ед. сч./ч) определяют по формуле

$$\Delta_y^* = h_k - h_n, \quad (2)$$

где h_n – положение нулевой линии в начале цикла измерения зарегистрированное на хроматограмме, ед.сч;

h_k – положение нулевой линии в конце цикла измерения зарегистрированное на хроматограмме, ед.сч.

6.2.3.2 Считается, что результаты дрейфа нулевого сигнала положительные, если полученное значение дрейфа нулевого сигнала не превышает значения 10 мкВ/ч.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования в хроматограф вводят поверочную смесь. В зависимости от выполняемой задачи на хроматографе используют поверочную смесь или водород в гелии, или пропан в азоте, или пропан в гелии. Диапазоны объемной доли компонентов в поверочной смеси приведены в таблице 4.

Таблица 4

Определяемый компонент	Регистрационный номер стандартного образца	Диапазон объемной доли компонента, %
Водород в гелии	ГСО 10259-2013	0,5 – 1,0
Пропан в азоте	ГСО 10540-2014	0,6 – 0,95
Пропан в гелии	ГСО 10262-2013	0,5 – 1,0

Примечание - Допускается проводить периодическую поверку с использованием поверочной смеси с значением объемной (молярной) доли или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению объемной (молярной) доли или с массовой концентрацией компонентов в анализируемом газе.

Регистрируют хроматограмму стандартного образца не менее 10 раз.

Предел детектирования детектора по теплопроводности (г/см³) определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{zh}}, \quad (3)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, ед. сч. · с;

$$\bar{S} = h_{в.п.} \cdot h_{ши.п.}, \quad (4)$$

где $h_{в.п.}$ – высота пика, ед. сч.;
 $h_{ши.п.}$ – полуширина пика, ед. сч.;
 $V_{гн}$ – расход газа - носителя, см³/с.

Массу контрольного компонента G определяют по формуле

$$G = \frac{P \cdot M \cdot V_g \cdot C_0}{R \cdot (t + 273,15)}, \quad (5)$$

где V_g – объем введенной в хроматограф смеси, см³;
 C_0 – объемная доля контрольного компонента, %;
 P – атмосферное давление в момент измерения, Па;
 M – молекулярная масса контрольного компонента, г/моль;
 t – температура термостата, °С;
 R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6$ Па·см³/(моль·К).

Считается, что результат определения предела детектирования положительные, если полученное значение предела детектирования по водороду и пропану не превышает значения $1 \cdot 10^{-8}$ г/см³.

6.3.2 Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (ОСКО)

Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и запускают ПГС. Регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала, X_i , ед.сч. (площадь пика или концентрация). Регистрируют хроматограмму стандартного образца не менее 10 раз.

Примечание - Допускается проводить периодическую поверку с использованием поверочной смеси с значением объемной (молярной) доли или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению объемной (молярной) доли или с массовой концентрацией компонентов в анализируемом газе.

Вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала \bar{X} , ед.сч.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}} \quad (6)$$

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.3.2, если полученное значение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала не превышает значение 0,5 %.

Примечание – Допускается определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала совмещать с определением предела детектирования.

6.3.3 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа проводят после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и запускают ПГС. Регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала (площадь пика или концентрация) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала \bar{X}_1 , ед. сч. Регистрируют хроматограмму стандартного образца не менее 3 раз.

Примечание - Допускается проводить периодическую поверку с использованием поверочной смеси с значением объемной (молярной) доли или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению объемной (молярной) доли или массовой концентрации компонентов в анализируемом газе.

Через 24 ч непрерывной работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала \bar{X}_{24} .

П р и м е ч а н и е – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении ОСКО хроматографа по п. 6.3.2 данной методики поверки.

Относительное изменение выходного сигнала за 24 ч непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_{24}|}{\bar{X}_{24}} \cdot 100 \quad (11)$$

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.3.3, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала хроматографа за 24 часа непрерывной работы не превышает значения 1 %.

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 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 эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 с указанием причин непригодности.

7.4 Знак поверки хроматографа наносится на свидетельство о поверке.

8 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ ПО МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 При проведении поверки хроматографа по методике измерения (МИ), реализованной на хроматографе, метрологические характеристики (МХ) хроматографа проверяют в соответствии с МХ регламентированными в данной МИ. В случае реализованных двух или более МИ на хроматографе, при поверке проводится экспертиза данных периодического контроля результатов выполняемых измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля погрешности, предусмотренными в нормативной документации на МИ. Если на предприятии отсутствует система внутреннего контроля погрешностей выполняемых на хроматографе измерений, то поверка хроматографа выполняется по документу МП-242-1955-2018.

8.2 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 с указанием причин непригодности.

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

8.4 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям по МИ, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815.

Приложение А

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Хроматограф PGC1000

Зав. № _____

в комплектации с _____

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 опробования¹⁾ _____

3. Результаты определения метрологических характеристик _____

Заключение _____

¹⁾ Опробование хроматографа не проводят, если поверку хроматографа осуществляют по МИ

Поверитель: должность, ФИО _____

(подпись)