

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

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


А.И. Пронин
м.п. «22» сентября 2022 г.

Заместитель генерального директора

Е. П. Кривцов

доверенность № 54/2021

от 24.12.2021

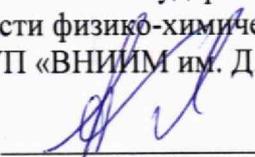
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные МикроСАМ РУС

Методика поверки

МП-242-2507-2022

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


А.В. Колобова

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

Санкт-Петербург
2022

Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные МикроСАМ РУС (хроматограф), производства ООО «НПО «ЭКОХИМПРИБОР», РФ, предназначенные для непрерывного автоматического измерения молярной доли органических и неорганических компонентов в газовых смесях переменного состава, в том числе газе горючем природном и продуктах его переработки, и устанавливает методы и средства первичной поверки, перед вводом в эксплуатацию и после ремонта, а также периодической поверки (в процессе эксплуатации). Поверка хроматографов должна проводиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость поверяемого хроматографа к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (далее – ГЭТ 154-2019) выполняется путём реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов утверждённого типа состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2) ГСО 10541-2014 (таблица 4 настоящей методики), прослеживаемых к ГЭТ 154-2019, согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений (далее – СИ) содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утверждённой Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямое измерение поверяемым СИ величины, воспроизводимой стандартным образцом.

Настоящей методикой предусмотрена возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов (детекторов) и (или) отдельных измерительных автономных блоков из состава СИ.

При замене в процессе эксплуатации одного из измерительных автономных блоков на аналогичный (данные нового автономного блока указаны в паспорте СИ), хроматограф проходит первичную поверку в соответствии с требованиями настоящей методики.

Примечания:

1. 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.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2. При периодической поверке хроматографа, в соответствии с заявлением владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на проверку, допускается не определять значения относительного среднего квадратичного отклонения по молярной доле и времени удерживания.

3. Периодическую проверку хроматографа, в соответствии с заявлением владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на проверку, допускается проводить с отдельными измерительными детекторами из состава хроматографа.

4. При периодической поверке хроматографа, в соответствии с заявлением владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на проверку, допускается при периодической поверке не определять относительное изменение выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа по молярной доле.

1 Перечень операций поверки

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

Таблица 1 – Перечень обязательных операций поверки

№ п/п	Наименование операций	Проведение операции		Номер раздела (пункта) методики, в соответствии с которым выполняется операция поверки
		При первичной поверке	При периодической поверке	
1	Внешний осмотр	Да	Да	6
2	Подготовка к поверке и опробование хроматографа	Да	Да	7
3	Проверка программного обеспечения;	Да	Да	8.1
4	Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	Да	Да	8.2
5	Определение дрейфа нулевого сигнала	Да	Да	8.3
6	Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям:	Да	Да	8.4
	– Определение предела детектирования;	Да	Да	8.4.1
	– Определение относительного среднеквадратического отклонения выходных сигналов;	Да	Да	8.4.2
	– Определение относительного изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы.	Да	Да	8.4.3

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

2 Требования к условиям проведения поверки

2.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от 15 °С до 25 °С;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность не более 80 %.

2.2 При проведении поверки должны соблюдаться требования к условиям работ в соответствии с руководством по эксплуатации.

3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 Поверка хроматографа осуществляется поверителем, изучившим настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматограф, эксплуатационную документацию на средства поверки, знающим правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

3.2 При выполнении операций поверки допускается участие сервис-инженера изготовителя или его авторизованного представителя, или оператора, обслуживающего хроматограф, под контролем поверителя, а именно:

- к подключению газовых смесей, к подключению компьютера, с установленным сервисным программным обеспечением (СПО) CVControl, и заданию режимов работы хроматографа;
- к снятию текущих показаний хроматографа.

4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 Основные средства поверки, вспомогательное оборудование, другие технические средства поверки и нормативные документы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Метрологические и технические требования средств поверки.

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования средств поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 15 °С до 25 °С с абсолютной погрешностью не более 1 °С;	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4, регистрационный номер СИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (далее – регистрационный номер ФИФ) 303-91
	Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20% до 90 % с погрешностью не более 3 %;	Приборы комбинированные Testo-622, регистрационный номер СИ в ФИФ 44744-10
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 80 до 106 кПа с абсолютной погрешностью не более 0,5 кПа.	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1, регистрационный номер СИ в ФИФ 5738-76
8.4 Определение метрологических характеристик	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. Состав и метрологические характеристики указаны в таблице 4 настоящей методики.	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2) ГСО 10541-2014 (в соответствии с таблицей 4 настоящей методики поверки)

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

4.3 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке, а газовые смеси и чистые газы в баллонах под давлением – иметь действующие паспорта.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

5.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие требования:

- помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна быть запущена;

- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- требования безопасности должны соответствовать технической документации изготовителя на хроматографы.

5.2 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.

6 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида хроматографа описанию типа;
- проверку наличия знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа на хроматограф;
- контроль соблюдения требований по защите хроматографа от несанкционированного доступа, указанных в описании типа.
- отсутствие внешних механических повреждений (сколов, трещин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки прибора согласно пункту 2 документа «Хроматографы газовые промышленные МикроСАМ РУС. Руководство по эксплуатации. ЭХПА.413531.004.РЭ03»;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;
- четкость и соответствие маркировки хроматографа технической документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

Примечание – Проверку комплектации хроматографа проводят только при первичной поверке.

Считают, что хроматограф выдержал проверку по пункту 6, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

7 Подготовка к поверке и опробование хроматографа

7.1 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 2 настоящей методики поверки и зафиксировать условия поверки в протоколе поверки;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям эксплуатационной документации.

- проверить герметичность газовых коммуникаций.

Все подключения и ввод режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.2 Опробование

Опробование (самотестирование прибора) проводится в автоматическом режиме после включения питания. В случае успешного прохождения тестирования на дисплее хроматографа горят только три верхних светодиода: «Power», «Heart beat», «Ready». Нижний ряд светодиодов «Maint. Req.», «Failure», «Sample flow» не активен.

8 Проведение поверки

8.1 Проверка программного обеспечения

Определение соответствия программного обеспечения SICV версия 3.10.03 или 3.11.04 проводят по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC-коды) встроенного программного обеспечения SICV и сервисного (внешнего) ПО CVControl.

При каждом запуске сервисного программного обеспечения CVControl открывается диалоговое окно (рисунок 1).

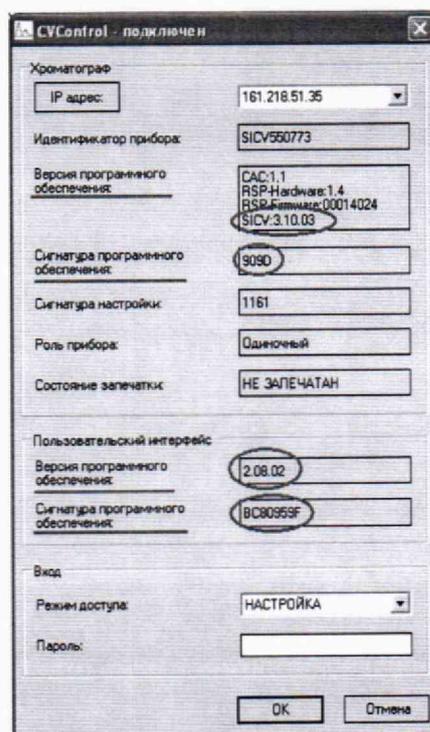


Рисунок 1 – Вид диалогового окна сервисного (внешнего) ПО «CVControl»

В поле «Хроматограф» диалогового окна отображаются:

- в графе «Версия программного обеспечения» («Software Version») версия встроенного ПО SICV – 3.10.03 или 3.11.04;
- в графе «Сигнатура программного обеспечения» («Software Signature») контрольная сумма ПО SICV – 909D или 1355.

В поле «Пользовательский интерфейс» («User Interface») отображаются:

- в графе «Версия программного обеспечения» («Software Version») версия сервисного (внешнего) ПО CVControl – 2.08.02 или 3.11.01;
- в графе «Сигнатура программного обеспечения» («Software Signature») контрольная сумма внешнего ПО CVControl – BC80959F или 27293745.

Считают, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.1, если данные диалогового окна соответствуют данным (номера версий встроенного и сервисного ПО и контрольная сумма расчетного модуля), приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение					
	Встроенное ПО				Автономное ПО	
Идентификационное наименование ПО	CAC	RSP-Firmware	SICV		CVControl	
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.1	00014024	3.10.03	3.11.04	2.08.02	3.11.01
Цифровой идентификатор ПО	–	–	909D	1355	BC80959F	1CB2C79D
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО			CRC16		CRC32	

8.2 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Определение шумов проводят без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. На вход хроматографа вместо стандартного образца подаётся 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 1 с, не учитываются. Уровень флуктуационных шумов (Δ_x^* , мкВ) регистрируют в течение 30 мин при максимальном значении чувствительности хроматографа.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала 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, мкВ. Полупериод (длительность импульса) не превышает 10 с;

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

Считается, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.2, если полученное значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значения 25 мкВ.

8.3 Определение дрейфа нулевого сигнала

В течение 1 часа регистрируют хроматограмму без ввода стандартного образца (СО) смеси в хроматограф.

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

Значения дрейфа нулевого сигнала (Δ_y^* , мкВ/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, мкВ;

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

Считают, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.3, если полученное значение дрейфа нулевого сигнала не превышает значения 250 мкВ/ч.

8.4 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

8.4.1 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования согласно таблице 4 выбирают поверочный стандартный образец, содержащий контролируемый(ые) компонент(ы). При поверке хроматографа можно использовать стандартные образцы № 1 или № 2 – многокомпонентные газовые смеси, согласно таблице 4 настоящей МП, или поочередно использовать двухкомпонентные (бинарные) газовые смеси (стандартные образцы № 3, № 4, № 5 и № 6), согласно таблице 4 настоящей МП.

Таблица 4 – Метрологические характеристики стандартных образцов, применяемых при поверке хроматографа

Порядковый номер СО	Измерительный детектор	Стандартный образец	Определяемый (контролируемый) компонент	Основной компонент (матрица СО)	Диапазон молярной доли компонентов, %	Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$ (%)*
№ 1	ДТП	ГСО 10541-2014	Пропан и/или этан и/или азот, гелий или водород	Метан	от 0,2 до 1,0	4
№ 2	ДТП	ГСО 10541-2014	Пропан и/или этан и/или азот	Метан	от 0,2 до 1,0	4
№ 3	ДТП	ГСО 10541-2014	Пропан	Азот или этан или метан или гелий	от 0,2 до 1,0	4
№ 4	ДТП	ГСО 10541-2014	Азот	Метан или гелий или этан	от 0,2 до 1,0	4
№ 5	ДТП	ГСО 10541-2014	Этан	Азот или гелий или метан	от 0,2 до 1,0	4
№ 6	ДТП	ГСО 10541-2014	Гелий или водород	Азот или метан или этан	от 0,2 до 1,0	4
				Азот или метан или этан или гелий		

* – соответствует границам относительной погрешности ($\pm\Delta_0$) при доверительной вероятности ($P=0,95$)

Примечание – Допускается при поверке хроматографа использовать многокомпонентную смесь, например, ГСО 9307-2009 стандартный образец состава газовой смеси природного магистрального газа (ГСО-ПГМ-6), в которой относительная расширенная неопределенность контрольных компонентов будет соответствовать метрологическим характеристикам, приведенным в таблице 4.

После подсоединения баллона с СО продувают кран-дозатор газом, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводных трубок. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом 20-25 мл/мин.

Регистрируют хроматограмму выбранного стандартного образца не менее 11 раз, значения первой хроматограммы отбрасывают.

Предел детектирования детектора (C_{min}), млн^{-1} (ppm) определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta_x^* \cdot T \cdot x}{\bar{S}}, \quad (3)$$

где x – молярная доля контрольного компонента в СО, млн⁻¹ (ppm);

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика, мкВ·с;

Δ_x^* – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, мкВ;

T – среднее арифметическое значение ширины пика на полувысоте, с.

Считается, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.4.1, если полученное значение предела детектирования контрольного компонента не превышает значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5 – Пределы детектирования контрольных компонентов

Предел детектирования по пропану, млн ⁻¹ , не более	4
Предел детектирования по этану или азоту, млн ⁻¹ , не более	5
Предел детектирования по гелию, млн ⁻¹ , не более	3
Предел детектирования по водороду, млн ⁻¹ , не более	2,5

8.4.2 Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (ОСКО)

Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим. Градуировку хроматографа проводят в стандартном режиме.

В зависимости от контролируемых компонентов на вход хроматографа подают поверочную газовую смесь №1 или №2, или поочередно стандартные образцы № 3, № 4, № 5 и № 6.

После подсоединения баллона с СО продувают кран-дозатор газом, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводных трубок. Продувку проводят в течение не менее трех минут с расходом 20-25 мл/мин.

Запускают анализ ПГС, регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала (молярную долю (x , %), площадь пика (S , мкВ·с) и время удерживания (t , с)). Регистрируют хроматограмму ПГС не менее 11 раз, значения первой хроматограммы отбрасывают.

Вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала \bar{x} , \bar{S} , \bar{t} .

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формулам:

– для молярной доли

$$\sigma_x = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}; \quad (4)$$

– для площади пика

$$\sigma_S = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum(\bar{S} - S)^2}{n-1}}; \quad (5)$$

– для времени удерживания

$$\sigma_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum(\bar{t} - t)^2}{n-1}}. \quad (6)$$

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

Считается, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.4.2, если полученное значение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала не превышает значения:

- по молярной доле (по пропану, этану, гелию, водороду и азоту) $\pm 1 \%$;
- по площади пика (по пропану, этану, гелию, водороду и азоту) $\pm 2 \%$;
- по времени удерживания (по пропану, этану, гелию, водороду и азоту) $\pm 1 \%$.

8.4.3 Определение относительного 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. Градуировку хроматографа проводят в стандартном режиме.

В зависимости от контролируемых компонентов на вход хроматографа подают поверочную газовую смесь №1 или №2, или поочередно стандартные образцы № 3, № 4, № 5 и № 6, продувают линию подачи газа и запускают анализ ПГС. Регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала (молярную долю и площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала, молярную долю \bar{x}_0 , % и площадь пика \bar{S}_0 . Проводят не менее 3 измерений.

Через 24 часа непрерывной работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала молярную долю \bar{x}_{24} , % и площадь пика \bar{S}_{24} .

Примечание – Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении ОСКО хроматографа по п. 8.4.2 данной методики поверки.

Относительное изменение выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формулам:

- для молярной доли

$$\delta_x = \frac{|\bar{x}_0 - \bar{x}_{24}|}{\bar{x}_{24}} \cdot 100, \quad (7)$$

- для площади пика

$$\delta_S = \frac{|\bar{S}_0 - \bar{S}_{24}|}{\bar{S}_{24}} \cdot 100. \quad (8)$$

Считается, что хроматограф выдержал проверку по п. 8.4.3, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (молярная доля и площадь пика) по соответствующим контрольным компонентам (пропан, этан, гелий, водород и азот) за 24 часа непрерывной работы хроматографа не превышает значения 2 %.

9 Оформление результатов поверки

9.1 При проведении поверки составляется протокол в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей проверку, с обязательным указанием в протоколе информации об объеме проведения поверки.

9.2 Хроматограф, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на проверку, оформляют свидетельство о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

9.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и оформляют результаты в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки, по заявлению владельца средства измерений или лица, предоставившего хроматограф на проверку, выдают извещение о непригодности установленной формы, с указанием причин непригодности.

9.4 Сведения о результатах поверки хроматографа передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

9.5 Знак поверки хроматографа наносится на свидетельство о поверке в случае его оформления.