

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ"
(ФГБУ "ВНИИМС")**

СОГЛАСОВАНО

Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ "ВНИИМС"


_____ А.Е. Коломин
" 15 " 04 _____ 2024 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные ProGC

Методика поверки

МП 205-20-2024

г. Москва
2024 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые промышленные ProGC (далее – хроматографы) и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Методика обеспечивает прослеживаемость СИ к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 в соответствии с Государственной поверочной схемой (ГПС) для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной Приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, методом косвенных измерений поверяемым СИ величины, воспроизводимой с помощью Государственных стандартных образцов состава газовых смесей (ГСО) или рабочих эталонов, соответствующих указанной ГПС.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более: -ДТП, В -ПИД, А -ПФД, А -ДИИР, А	$2 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-13}$ $2 \cdot 10^{-12}$ $1 \cdot 10^{-11}$
Предел детектирования, не более: -ДТП по метану (CH ₄), г/см ³ -ДТП по диоксиду углерода (CO ₂), г/см ³ -ДТП по водороду (H ₂), г/см ³ -ПИД по метану (CH ₄), г/с -ПФД по сероводороду (H ₂ S), гS/c -ДИИР по водороду (H ₂), г/с	$2 \cdot 10^{-11}$ $4 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-10}$ $4 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-12}$ $1 \cdot 10^{-11}$
Предел допускаемого относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (площади пика), % -ДТП по метану (CH ₄) -ДТП по диоксиду углерода (CO ₂) -ДТП по водороду (H ₂) -ПИД по метану (CH ₄) -ПФД по сероводороду (H ₂ S) -ДИИР по водороду (H ₂)	1 1 1 1 3 2
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала (площади пика), за 48 часов непрерывной работы, %	±3

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование операции	Номер раздела (пункта) методики	Обязательность проведения операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
Контроль условий поверки	3	Да	Да
Внешний осмотр	7	Да	Да
Подготовка к поверке	8	Да	Да
Проверка программного обеспечения	9	Да	Да
Опробование: - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	10.2	Да	Да
- определение предела детектирования	10.3	Да	Да
Определение метрологических характеристик: - определение относительного среднего квадратичного отклонения (далее - ОСКО) выходного сигнала (площади пика)	11.1	Да	Да
- определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 48 ч непрерывной работы	11.2	Нет	Да
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	12	Да	Да
Оформление результатов поверки	13	Да	Да

2.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшее выполнение поверки прекращают.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С от +15 до +25;
- относительная влажность, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7.

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

4.1 К проведению поверки допускаются сотрудники юридического лица или индивидуальные предприниматели, аккредитованные в соответствии с Федеральным Законом РФ от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ на проведение поверки средств измерений.

4.2 Специалист, осуществляющий поверку, должен изучить настоящую методику поверки, ознакомиться с эксплуатационной документацией (далее – ЭД) на поверяемое средство измерений.

4.3 К операциям, выполняемым непосредственно с хроматографом по месту эксплуатации (включение, управление, подключение и переключение коммуникаций, подключение баллонов с ПГС и прочее), допускаются сервис-инженеры или операторы, обслуживающие СИ и имеющие допуск к выполнению работ, под непосредственным контролем поверителя.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства поверки, указанные в таблице 3.

Таблица 3

Номер раздела (пункта) методики	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
3, 10-11	Средства измерений температуры в диапазоне от плюс 15 °С до плюс 25 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,5$ °С; диапазон измерений относительной влажности от 30 % до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 5 %; диапазон измерений атмосферного давления от 84,0 до 106,7 кПа, пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 1 кПа.	Прибор комбинированный TESTO мод. 622, рег. № 53505-13
10-11	ГСО состава метана в азоте не ниже 2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля метана от 0,1 до 0,3 %	ГСО 10541-2014
	ГСО состава метана в водороде или в азоте не ниже 2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля метана от 1 до 3 %	ГСО 10541-2014
	ГСО состава диоксида углерода в водороде или в азоте не ниже 2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля диоксида углерода от 0,05 до 1 %	ГСО 10541-2014
	ГСО состава водорода в азоте не ниже 2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля водорода от 0,05 до 0,5 %	ГСО 10541-2014
	ГСО состава водорода в гелии не ниже 2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля водорода от 0,001 до 0,05 %	ГСО 10541-2014
	ГСО состава сероводорода в азоте 0-2 разряда по ГПС, утвержденной приказом Росстандарта от 31 декабря 2020 г. № 2315, объемная доля сероводорода от 0,001 до 0,05 %	ГСО 10541-2014

Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и поверенные средства измерений, стандартные образцы с действующими паспортами, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице, и обеспечивающие определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

6 ТРЕБОВАНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 Поверку хроматографов проводят с соблюдением условий безопасной работы в соответствии с требованиями эксплуатационной документации и правилами промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением, утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 г. N 536.

6.2 Все составные части хроматографа, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены.

6.3 При работе с водородом, проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР

7.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографов требованиям эксплуатационной документации;
- исправность механизмов и крепежных соединений;
- четкость маркировки.

7.2 Хроматограф считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

8.2 Поверяемый хроматограф подготавливают к работе в соответствии с руководством пользователя.

8.3 Средства измерений и вспомогательные средства, применяемые при поверке, подготавливают в соответствии с их РЭ или инструкциями по их применению.

8.4 Проверяют наличие сведений о поверке и паспортов на средства поверки.

8.5 Перед началом поверки включают приточно-вытяжную вентиляцию и выполняют другие требуемые операции по обеспечению безопасного проведения работ.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

9.1 Проверку идентификационных данных выполняют, проверяя соответствие версии ПО хроматографа версии ПО, указанной в описании типа. В главном меню перейдите во вкладку «Информационный запрос», затем нажмите «Информация о версии». Первая строка будет отображать «ProGC.HMIE.V.2.3.6_T1», где «ProGC.HMIE.» – наименование ПО, а «V.2.3.6» номер версии ПО. Значение «_T1» является переменным.

Идентификационные данные ПО должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	ProGC.HMIE
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	2.3.6

9.2 Результаты операции поверки считают положительными, если идентификационные данные ПО соответствуют приведенным в таблице 4.

10 ОПРОБОВАНИЕ

10.1 При опробовании определяют уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала и предел детектирования для каждого детектора.

10.2 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Все подключения, задание режимов работы при этой и последующих проверках выполняют в соответствии с руководством пользователя хроматографа.

Режим работы хроматографа задают согласно таблице 5.

Таблица 5 - Режимы поверки

Детектор	Наименование параметров	Значения параметров
ПИД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	80 ± 20
	- детектора	110 ± 20
	Расход газа-носителя, мл/мин	20 ± 5
ДТП	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	80 ± 20
	- детектора	110 ± 20
	Расход газа-носителя, мл/мин	40 ± 5
ПФД	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	80 ± 20
	- детектора	110 ± 20
	Расход газа-носителя, мл/мин	20 ± 5
ДИИР	Температура термостатов, °С:	
	- колонок	80 ± 20
	- детектора	110 ± 20
	Расход газа-носителя, мл/мин	50 ± 10

Примечание – Расходы вспомогательных газов (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с указаниями руководства пользователя хроматографа для соответствующих детекторов.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на режим.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала Δ'_x детекторов ДТП, ПИД, ПФД и ДИИР рассчитывают по формуле (1):

$$\Delta'_x = \frac{\Delta_x}{K_{np}}, \quad (1)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора, В. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитывают;

K_{np} – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с эксплуатационной документацией на хроматограф.

Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

10.3 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования каждого детектора вводят в хроматограф не менее шести раз соответствующую контрольную смесь (таблица 6). Объем газовой пробы –

от 0,001 до 2 мл. Для детектора ДТП предел детектирования определяют для каждой указанной для него контрольной смеси в таблице 6.

Режимы поверки - в соответствии с таблицей 5.

Определение предела детектирования допускается совмещать с определением относительного среднего квадратичного отклонения (ОСКО) выходного сигнала (площади пика).

Таблица 6 - Контрольные смеси

Детектор	Контрольная смесь
ДТП	Объёмная доля метана в водороде или в азоте от 1 до 3 %; Объёмная доля диоксида углерода в водороде или в азоте от 0,05 до 1 %; Объёмная доля водорода в азоте от 0,05 до 0,5 %
ПВД	Объёмная доля метана в азоте от 0,1 до 0,3 %
ПФД	Объёмная доля сероводорода в азоте от 0,001 до 0,05 %
ДИИР	Объёмная доля водорода в гелии от 0,001 до 0,05 %

Предел детектирования рассчитывают по формулам (2-4):

- для ПВД, ДИИР в г/с – по формуле

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

- для ПФД (по сере) в гS/с – по формуле

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

- для ДТП в г/см³ – по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{\text{гн}}}, \quad (4)$$

где G – масса вещества, г;

$V_{\text{гн}}$ – скорость газа-носителя, см³/с;

\bar{S} – среднее значение площади пика, измеряют в условных единицах, либо в мВ·с или рА·с;

Δ_x – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, измеряют в условных единицах, либо в мВ или рА.

k – массовая доля серы в сероводороде, $k = 0,94$.

Массу контрольного компонента (G) рассчитывают по формуле (5):

$$G = V_2 \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_2}{R \cdot (t + 273)}, \quad (5)$$

где V_2 – объем газовой пробы, см³;

P – атмосферное давление, Па;

M – молярная масса контрольного вещества (диоксида углерода $M = 44$ г/моль; сероводорода $M = 34$ г/моль; метана $M = 16$ г/моль; водорода $M = 2$ г/моль);

C_2 – объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R – газовая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{град}}$;

t – температура окружающей среды, °С.

Полученные значения предела детектирования не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Определение ОСКО выходного сигнала (площади пика)

ОСКО выходного сигнала (площади пика) определяют при условиях, указанных в таблице 5. Проверку допускается совмещать с определением предела детектирования.

В хроматограф вводят пробу не менее 6 раз в соответствии с таблицей 6 для каждого детектора. Регистрируют значения выходного сигнала (площади пика) X_i , рассчитывают их среднее арифметическое значение (\bar{X}).

Для детектора ДТП ОСКО выходного сигнала (площади пика) определяют для каждой указанной для него в таблице 6 контрольной смеси.

11.2 Определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 48 ч непрерывной работы

Выполняют операции по 11.1 и рассчитывают средние арифметические значения выходного сигнала (площади пика), \bar{X} . Контрольную смесь вводят не менее шести раз.

Через 48 ч непрерывной работы хроматографа снова проводят измерения по 11.1 и определяют средние арифметические значения параметра (\bar{X}_t).

Для детектора ДТП относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 48 ч непрерывной работы определяют для одной из указанных для него контрольных смесей в таблице 6.

12 ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

12.1 Значение ОСКО выходного сигнала (площади пика) для каждого детектора (σ) рассчитывают по формуле (6):

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

где n – число измерений.

Полученные значения ОСКО выходного сигнала (площади пика) не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

12.2 Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 48 ч непрерывной работы хроматографа (δ_t) определяют по формуле (7):

$$\delta_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (7)$$

Полученные значения относительного изменения выходного сигнала (площади пика) δ_t за 48 ч непрерывной работы хроматографа не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

13.1 Результаты поверки хроматографа заносят в протокол произвольной формы.

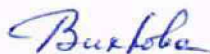
13.2 Сведения о результатах поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и оформляются результаты поверки в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

При положительных результатах поверки допускается оформление свидетельства о поверке в случаях, предусмотренных действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

13.3 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности с указанием причин непригодности по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

13.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении).

Начальник отдела 205
ФГБУ «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Ведущий инженер
ФГБУ «ВНИИМС»



Д.А. Пчелин

Инженер 2 категории
ФГБУ «ВНИИМС»



А.Д. Карпов