

Хроматографы газовые промышленные «Петрохром- 4000»

ООО «НПФ «Мета-хром»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 242-1022 -2010

Руководитель отдела

ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева

Л.А.Конопелько



Старший научный сотрудник

ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"



М.А.Мешалкин

Инженер

ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева"

Т.А.Кузьмина



Санкт - Петербург

2010

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные Петрохром-4000» (в дальнейшем хроматографы), предназначенные для определения состава природного газа.

Методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки при выпуске прибора из производства и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Межповерочный интервал - 1 год.

1 Операции поверки

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

Таблица 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование операции | Номер пункта | Проведение операции при поверке | |
| первичной | периодической |
| Внешний осмотр | 6.1 | Да | Да |
| Опробование | 6.2 |  |  |
| - проверка разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов горючего газа природного (ГГП) | Да | Да1) |
| Определение абсолютной погрешности хроматографа | 6.3 | Да | Да1) |
| Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний. | 6.4 | Да | Да1) |
| Определение метрологических характеристик по документу на методику выполнения измерений | - | Нет | Да2) |

Примечания – 1) Проводится при отсутствии стандартизованной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хроматографа.

2) Проводится при наличии стандартизованной (аттестованной) методики выполнения измерений с использованием хроматографа.

Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации», допускается проводить периодическую поверку в соответствии с разделами «Контроль точности» аттестованных государственными научными метрологическими центрами методик выполнения измерений (далее - МВИ) или разделов «Контроль точности (погрешности, прецизионности, неопределенности)» или «Обработка результатов измерений» стандартизованных МВИ, реализованных на поверяемом хроматографе (см. примечания к таблице 1).

1.2 Операции, связанные с опробованием и определением метрологических характеристик, проводят для каждого из детекторов, входящих в комплект поставки хроматографа (согласно спецификации) с использованием капиллярной или насадочной колонки.

1.3 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

Таблица 2.1

|  |  |
| --- | --- |
| ННомер 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. |
| 44.1; 6 | Термометр лабораторный ТЛ-4 №2, диапазон измерений (0 - 55)°С, цена деления 0,1 °С; ГОСТ 28498-90 |
| 44.3; 6 | Барометр-анероид БАММ-1. Диапазон измерения от 80 до110 кПа. ТУ 25-04-1618-72 |
| 44.2; 6 | Гигрометр психрометрический ВИТ-1, диапазон измерений температур (0-25) °С, диапазон измерений влажности (20-90) %, ТУ 25-11.1645-84 |
| 64.2, 6.3 | Поверочные газовые смеси номер (ГСО-ПГС) по Госреестру 9299-2009 (ИПГ-13), согласно таблице 2.2. |

Примечание - Допускается проведение поверки по поверочной газовой смеси, номер по Госреестру 9299-2009 (ИПГ-13) или другим поверочным смесям, в т.ч. поверочному магистральному газу ГСО-ПГМ, например, ГСО-ПГМ-6 ГСО 9307-2009, с содержанием молярной доли компонентов близким к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

Таблица 2.2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Определяемый  компонент | Диапазон молярной доли компонентов (X), % | Расширенная неопределенность Uc(X), %, при коэффициенте охвата к = 2 |
| ГСО-ПГС № 1 (ИПГ-13), (Номер по Госреестру 9299-2009) | | |
| Метан | 99,97\* | -0,0093-Х + 0.939 |
| Этан | 0,0050-0,015 | 0,02-Х + 0,00008 |
| Пропан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Изо-Бутан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х + 0,00008 |
| н-Бутан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х+ 0,00008 |
| Изо-Пентан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х+ 0,00008 |
| н-Пентан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Нео-Пеитан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Гексан | 0,0050-0,015 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Диоксид углерода | 0,0100-0,050 | 0,03 Х + 0,0004 |
| Азот | 0,0100-0,050 | 0,02-Х + 0,0004 |
| ГСО-ПГС № 2 (ИПГ-13), (Номер по Госреестру 9299-2009) | | |
| Метан | 40\* | -0,0093-Х + 0.939 |
| Этан | 10,0-15,0 | 0,02-Х + 0,00008 |
| Пропан | 3,0 - 6,0 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Изо-Бутан | 2,0-4,0 | 0,03-Х + 0,00008 |
| н-Бутан | 2,0-4,0 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Изо-Пентан | 0,4 - 2,0 | 0,03 Х + 0,00008 |
| н-Пентан | 0,4 - 2,0 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Нео-Пентан | 0,03 - 0,05 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Гексан | 0,4-1,0 | 0,03-Х + 0,00008 |
| Диоксид углерода | 4,0-10,0 | 0,03-Х + 0,0004 |
| Азот | 5,0-15,0 | 0,02-Х + 0,0004 |
| Примечание (\*) - содержание метана в ГСО-ПГС, определяется как разность между 100 % и суммой молярных долей указанных компонентов. | | |

1. Все средства измерения должны иметь действующие свидетельства о поверке, поверочные газовые смеси в баллонах под давлением - действующие паспорта.
2. Допускается применение других средств поверки, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

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 "Правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением" (ПБ03-576-03), утвержденным постановлением № 91 Госгортехнадзора России от 11.06.2003 г.;
* сброс газа при проверке хроматографа по ГСО-ПГС должен осуществляться за пределы помещения согласно «Правилам безопасности систем газораспределения и газопотребления» (ПБ12-529-03), утвержденным постановлением № 9 ГТН РФ от 18.03.2003 г. и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ 12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003 г.;
* помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
* в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить;

- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III. Для получения данных по поверке допускается участие операторов, обслуживающих прибор (под контролем поверителя).

4 Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

1. Температура окружающего воздуха от +18 до +25°С
2. Относительная влажность окружающего воздуха (при 25°С) от 20 до 80%
3. Атмосферное давление от 84 до 106 кПа
4. Напряжение питания 24+2,4.3,6 В

5 Подготовка к поверке

Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

* выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
* хроматограф и баллоны с ГСО-ПГС 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 хроматограф, описанием программного обеспечения «NetChrom» МКУБ.00017-05И и настоящей методикой поверки;

- подготовить хроматограф к работе согласно разделу 6 руководства по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ1;

- идентифицировать используемое программное обеспечение по хэш-коду метрологически значимых файлов, рассчитанного по алгоритму MD5;

MD5 коды (хэш-коды) должны соответствовать значениям указанным в таблице 3

Таблица 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Программа | Контрольный файл | Порядок действий из главного меню программы | Хэш-код |
| «NetChrom» (Версия 2.1) | NetChromProc.dll | <Сервис>/<Провер ка модуля> | da232b2b979bb908fab85b6925117688 |
| «NetChromGas» (Версия 1.2) | FireGasCalc.dll | <Проверка> | bcae90al06cd977e8b9ee42d7d539c67 |

- проверить время проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008 (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).

6 Проведепие 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 метрологические характеристики хроматографа;

2) наличие маркировки хроматографа, согласно разделу 2 руководства по эксплуатации  
МКУБ.415338.002 РЭ1;

3) комплектность хроматографа, согласно разделу 4 руководства по эксплуатации  
МКУБ.415338.002 РЭ;

1. наличие всех видов крепежа;
2. к хроматографу должны быть подведены газы надлежащей чистоты.

Примечание - Проверку комплектности хроматографа проводят только при первичной поверке при выпуске из производства.

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

6.2 Опробование

6.2.1 Проверка разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

6.2.1.1 Первичную поверку проводить на ГСО-ПТС №2. Допускается использование  
поверочной газовой смеси с содержанием молярной доли компонентов, близким к содержанию  
молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

Степень газохроматографического разделения проводить для следующих пар компонентов:

* метан - диоксид углерода;
* азот - метан;
* диоксид углерода - этан;
* н-бутан - неопентан.

6.2.1.2 Подать на вход хроматографа ГСО-ПГС. Продуть ГСО-ПГС в течение 20 мин.  
Зарегистрировать хроматограмму поверочной смеси.

6.2.1.3 Разрешение двух соседних пиков компонентов определяется по хроматограмме  
поверочной смеси с помощью программы «NetChrom» по формуле:

где: , – времена удерживания компонентов А и В, разрешение которых определяется;

, - значения ширины пиков А и В в основании пиков.

6.2.1.4 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если разрешения RAB двух соседних  
хроматографических пиков компонентов ГГП, не менее:

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

6.3 Определение абсолютной погрешности:

6.3.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа проводить:

- при первичной поверке с использованием ГСО - ПГС №№ 1, 2;

- допускается использование поверочной газовой смеси с содержанием молярной доли компонентов, близким к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

1. Подключить баллон с ГСО-ПГС на вход хроматографа. Продуть ГСО-ПГС через дозирующие объемы хроматографа в течение 20 мин.
2. Зарегистрировать две последовательные хроматограммы поверочной смеси.
3. Рассчитать значение абсолютной погрешности по формуле:

где - действительное значение молярной доли j-ro компонента, указанное в паспорте на ГСО-ПГС, %

- измеренное значение молярной доли j-ro компонента, %.

1. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение , рассчитанное по формуле (4).
2. Хроматограф считается выдержавшим проверку, если полученное значение основной абсолютной погрешности не превышает пределов указанных в таблице 4.

Таблица 4

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование компонента | ± Д, % \* |
| Метан | - 0,01 87л: + 1,88 |
| Этан (С2Н6) | 0,04-х + 0,00026 |
| Пропан (СзНв) | 0,06-х + 0,00024 |
| Изобутан (и-С4Н10) | 0,06-х + 0,00024 |
| н-Бутан (н-С4Н10) | 0,06-х + 0,00024 |
| Изопентан (и-С5Н12) | 0,06-х + 0,00024 |
| н-Пентан (н-С5Н12) | 0,06-х + 0,00024 |
| Неопентан (Heo-CsH^) | 0,06-х + 0,00024 |
| Гексаны (С6+высшие) | 0,06-х + 0,00024 |
| Диоксид углерода (СОг) | 0,06-х+ 0,0012 |
| Азот (N2)\*\* | 0,04-х + 0,0013 |

\* Погрешность соответствует расширенной абсолютной неопределенности результата измерения молярной доли компонента U(x), %, при коэффициенте охвата к=2.

\*\* Азот определяется суммарно с кислородом,

х - измеренное значение молярной доли компонента ГСО ПГС.

**6.4 Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний:**

6.4.1 Установить интервал между автоматическими градуировками 1440 мин (24 ч).

6.4.2 За 20 мин до завершения прогрева выполнить проверку хроматографа согласно  
методике п. 6.3 по одной из поверочных смесей ГСО-ПГС №№ 1, 2. Допускается использование поверочной газовой смеси с содержанием молярной доли компонентов, близким к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП. Спустя 23 ч (за 1 ч до завершения межградуировочного интервала) подать ГСО-ПГС на вход хроматографа и зарегистрировать две последовательных хроматограммы. Зафиксировать значения измерения молярной доли, рассчитать абсолютную погрешность по формуле (4) и расхождение по формуле (3) для двух измерений.

6.4.3 Хроматограф считается выдержавшим проверку, если для каждого j-ro компонента градуировочной смеси полученные значения абсолютной погрешности и значения относительного размаха выходного сигнала хроматографа не превышают пределов указанных в п. 6.3.3.

7 **Оформление результатов поверки**

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

1. Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и клеймят путем нанесения оттиска поверительного клейма на корпусе хроматографа или делают соответствующую отметку в руководстве по эксплуатации МКУБ.415338.002 РЭ или выдают свидетельство о поверке согласно ПР 50.2.006-94.
2. При отрицательных результатах поверки клеймо предыдущей поверки гасят и аннулируют свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и направляют в ремонт. В технической документации делают отметку о непригодности, выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Приложение А

**ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ**

**Хроматограф газовый промышленный «Петрохром-4000»**

Зав.№

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 проверки степени газохроматического разделения компонентов ГГП

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

3. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

4. Результаты проверки времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Заключение\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Поверитель\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(подпись)