

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.



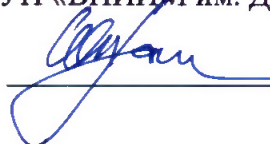
Государственная система обеспечения единства измерений

**Хроматографы газовые промышленные
специализированные моделей NGC8206, NGC8207,
NGC8208, NGC8209 и NGC8106**

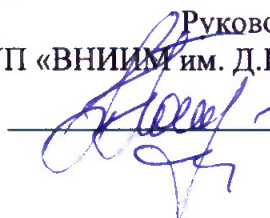
Методика поверки

МП-242-2216-2018

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


Ю.А. Кустиков

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


Т.А. Попова

Санкт - Петербург
2018 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные специализированные моделей NGC8206, NGC8207, NGC8208, NGC8209 и NGC8106, предназначенные для автоматического определения компонентного состава газа горючего природного (далее – ГГП) в соответствии с требованиями ГОСТ 31371.7 – 2008 с последующим расчетом значений физико-химических показателей проб газа горючего природного по ГОСТ 31369-2008 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 газовых промышленных специализированных моделей NGC8206, NGC8207, NGC8208, NGC8209 и NGC8106 (далее хроматограф) для автоматического определения состава ГПП должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень обязательных операций поверки.

№ п/п	Наименование операций	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 разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГПП	6.2	Да	Да	Да
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	6.3	Да	Да	Да
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	6.4	Да	Да	Да
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа	6.5	Да	Да	Да

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

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

2.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 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, 6.4 и 6.5	Прибор комбинированный Testo-622, внесен в Государственный реестр за номером 53505-13
6.2, 6.4 и 6.5	Поверочные газовые смеси (далее – ПГС) – стандартные образцы состава ГПП, например, ГСО 9299-2009 (ИПГ-13) или ГСО 10362-2013 (ИПГ-16), с диапазонами молярной доли компонентов, приведенными в таблице 3

Таблица 3 – Метрологические характеристики стандартных образцов.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(x)^1$, %
ГСО-ПГС № 1		
Метан (СН ₄)	99,92 – 99,84	- 0,0093·x + 0,939
Этан (С ₂ Н ₆)	0,005 – 0,010	0,02·x + 0,00008
Пропан (С ₃ Н ₈)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-С ₄ Н ₁₀)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-С ₄ Н ₁₀)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-С ₅ Н ₁₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-С ₅ Н ₁₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-С ₅ Н ₁₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Гексан (С ₆ Н ₁₄) ²⁾	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Гептан (С ₇ Н ₁₆)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Октан (С ₈ Н ₁₈)	0,005 – 0,010	0,04·x + 0,00008
Нонан (С ₉ Н ₂₀)	0,005 – 0,010	0,04·x + 0,00008
Диоксид углерода (СО ₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,0004
Кислород (О ₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,0004
Водород (Н ₂)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Гелий (Не)	0,005 – 0,010	0,03·x + 0,00008
Азот (N ₂)	0,005 – 0,010	0,02·x + 0,0004
ГСО-ПГС № 2		
Метан (СН ₄)	49-74	- 0,0093·x + 0,939
Этан (С ₂ Н ₆)	10 – 15	0,02·x + 0,00008
Пропан (С ₃ Н ₈)	4 – 6	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-С ₄ Н ₁₀)	2,5 – 4	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-С ₄ Н ₁₀)	2,5 – 4	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-С ₅ Н ₁₂)	1,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-С ₅ Н ₁₂)	1,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-С ₅ Н ₁₂)	0,03 – 0,05	0,03·x + 0,00008
Гексан (С ₆ Н ₁₄) ²⁾	1,0 – 1,5	0,03·x + 0,00008
Гептан (С ₇ Н ₁₆)	0,20 – 0,25	0,03·x + 0,00008
Октан (С ₈ Н ₁₈)	0,04 – 0,05	0,04·x + 0,00008
Нонан (С ₉ Н ₂₀)	0,04 – 0,05	0,04·x + 0,00008
Диоксид углерода (СО ₂)	7 – 10	0,03·x + 0,0004
Кислород (О ₂)	1,4 – 2,0	0,03·x + 0,0004
Водород (Н ₂)	0,35 – 0,5	0,03·x + 0,00008
Гелий (Не)	0,35 – 0,5	0,03·x + 0,00008
Азот (N ₂)	10 - 15	0,04·x + 0,00006

¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$.

²⁾ Суммарное значение молярной доли углеводородов С₆₊высшие не должно превышать 1,5 %.

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

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

2.5 Допускается проведение периодической поверки по одной (или нескольким) ГСО 9307-2009 (ПГМ-6) с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в

анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

2.6 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - действующие паспорта.

2.7 Допускается при проведении поверки определять молярную долю метана только по разности или только напрямую, в соответствии с заявлением владельца хроматографа, с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации о методе определения молярной доли метана.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 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 от 20 до 80 %.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- 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, ознакомленные 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;
- 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;
- для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего хроматограф под контролем поверителя.
- требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации хроматографа.

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечивают условия проведения поверки согласно пункту 3 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;
- проверить дату проведения последней градуировки хроматографа, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008 (в используемых градуировочных смесях молярная доля компонентов должна быть близка к молярной доле 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 ГОСТ 31371.7-2008. ПГС – стандартные образцы состава ГГП, например, ГСО 9299-2009 (ИПГ-13) или ГСО 10362-2013 (ИПГ-16), с диапазонами молярной доли компонентов, приведенными в таблице 3.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- 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 средств управления, настройки и коррекции.

Примечание – Проверку комплектации хроматографа проводят только при первичной поверке.

Считают, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

6.2.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП проводят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать требованиям п. 3 данной методики.

Определение следует проводить с использованием поверочной газовой смеси (ПГС) № 2 (таблица 3).

Примечание – Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 - Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси.

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в анализируемом газе и поверочной смеси, %, 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

Проверку разрешения двух соседних хроматографических пиков проводят для следующих пар компонентов:

- азот – метан;
- метан – диоксид углерода;
- изобутан – н-бутан.

6.2.2 На вход хроматографа подают ПГС и продувают линию подачи газа. Запускают смесь и регистрируют хроматограмму.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле

$$R_{AB} = \frac{|t_y^A - t_y^B|}{\lambda_{0,5A} + \lambda_{0,5B}}, \quad (1)$$

где t_y^A, t_y^B – времена удерживания компонентов А и В, разрешение R_{AB} которых определяют, с;
 $\lambda_{0,5A}, \lambda_{0,5B}$ – значения ширины пиков А и В на половине высоты, с.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.2, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГПП не менее:

- азот – метан 0,5;
- метан – диоксид углерода 3,0;
- изобутан – н-бутан 1,0.

6.3 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).

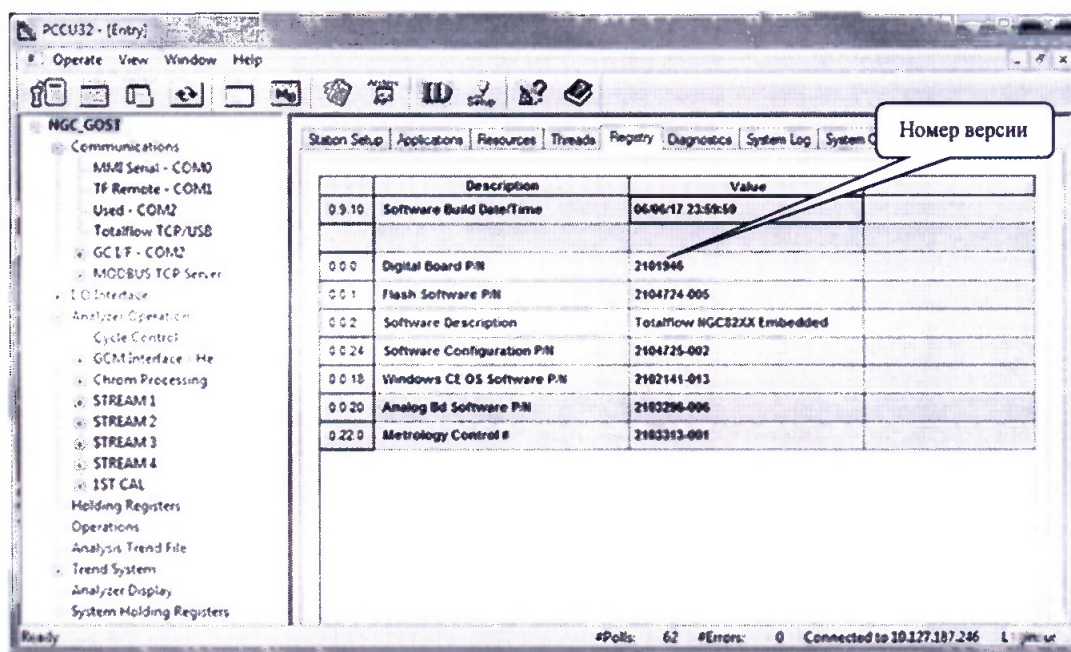


Рисунок 1 – Вид таблицы диалогового окна «Registry».

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

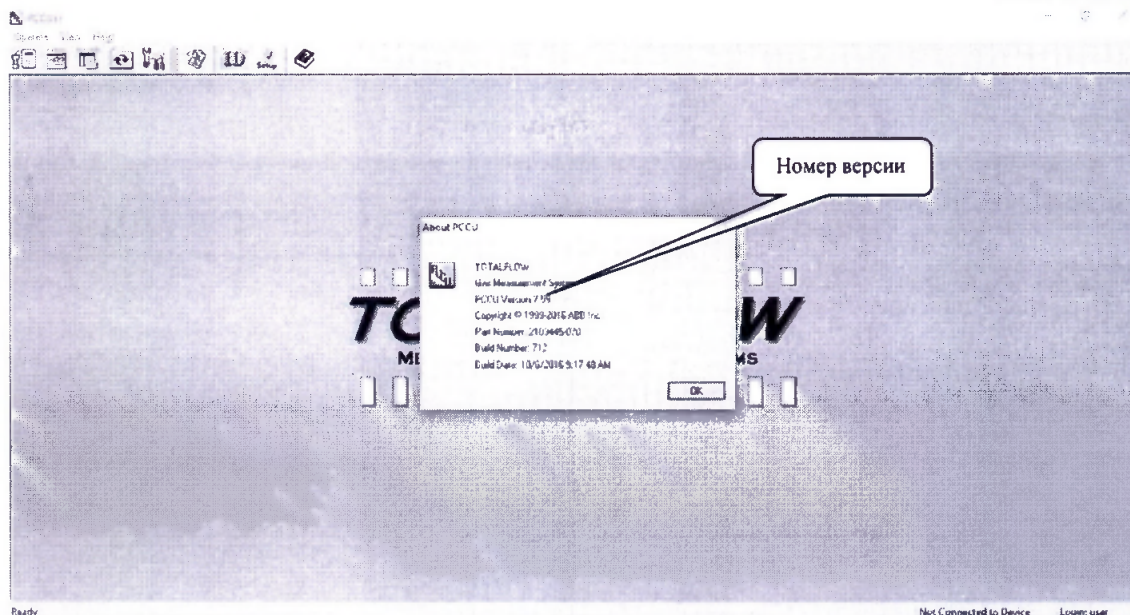


Рисунок 2 – Вид вкладки Help/About PCCU.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.3, если данные диалогового окна «Registry» и вкладки Help/About PCCU номер версии соответствуют данным, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 – 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	–	–

6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 3 данной методики. Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием поверочных газовых смесей №1 и №2 ГСО 9299-2009 (ИПГ-13) или ГСО 10362-2013 (ИПГ-16). Диапазоны молярной доли компонентов поверочной газовой смеси приведены в таблице 3.

Примечание - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси 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 4.

6.4.2 В хроматограф подают поверочную газовую смесь №1, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008. Проводят измерения стандартного образца не менее 2 раз.

1.6.4.3 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой пробы рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$\Delta_{ji} = x_{j\partial} - x_{ji}, \quad (2)$$

где $x_{j\partial}$ – действительное значение молярной доли j -го компонента, указанное в паспорте поверочной газовой смеси (ПГС), %;

x_{ji} – измеренное значение молярной доли j -го компонента, %.

6.4.4 Операции по п. 6.4.2 и 6.4.3 повторяют для ПГС №2.

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{j1} , рассчитанное по формуле (2).

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.4, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 6.

Таблица 6 – Пределы допускаемой абсолютной погрешности.

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta$, % ¹⁾
Метан	$-0,0187 \cdot x + 1,88^2)$ $-0,0023 \cdot x + 0,29^3)$
Этан	$0,04 \cdot x + 0,00026$
Пропан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изобутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Бутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изопентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Пентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
2,2-Диметилпропан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гексаны (C ₆₊ высшие) ⁴⁾	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гептан (C ₇ H ₁₆) / C ₇₊ высшие	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Октан (C ₈ H ₁₈) / C ₈₊ высшие	$0,08 \cdot x + 0,00022$
Нонан (C ₉ H ₂₀) / C ₉₊ высшие	$0,08 \cdot x + 0,00022$
Диоксид углерода	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Кислород	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Водород	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гелий	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Азот (N ₂)	$0,04 \cdot x + 0,0013$

¹⁾ соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли компонента $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k=2$.
²⁾ Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.
³⁾ Формула применяется при определении молярной доли метана в прямую.
⁴⁾ Суммарное значение молярной доли углеводородов C₆₊высшие не должно превышать 1,5 %.
 x – измеренное значение молярной доли компонента ГСО-ПГС.

6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

6.5.1 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа проводят после градуировки.

6.5.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь №1, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз. Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j1} , стандартного образца.

П р и м е ч а н и е - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 4.

6.5.3 Операцию по п. 6.5.2 проводят для ПГС №2.

6.5.4 Через 23 ч непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по п. 6.5.2 и 6.5.3 данной методики. Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j24} , через 23 часа непрерывной работы хроматографа.

6.5.5 Проверяют приемлемость полученных относительных результатов измерения. Проверку приемлемости двух измерений проводят по значению расхождения r

$$r_j = \frac{|\bar{x}_{j1} - \bar{x}_{j24}|}{\bar{x}_{j24}} \cdot 100, \quad (3)$$

где \bar{x}_{j1} – среднееарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное непосредственно после градуировки хроматографа по ГОСТ 31371.7-2008;

\bar{x}_{j24} – среднееарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное через 23 часа непрерывной работы хроматографа.

П р и м е ч а н и е - При определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа допускается использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 6.4 данной методики.

Считают, что хроматограф выдержал поверку по п. 6.5, если для каждого j -го компонента поверочной смеси полученные значения расхождения r_j не превышают пределов допускаемых значений R_{Kj}^* , вычисляемых по формуле

$$R_{Kj}^* = 0,8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2,0 \cdot (U_{oj}^{град})^2}, \quad (4)$$

где U_{oj} – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений рассчитанная по ГОСТ 31371.7-2008 для значения молярной доли j -го компонента, равного значению его молярной доле в поверочной смеси, %;

$U_{oj}^{град}$ – относительная расширенная неопределенность значения молярной доли j -го компонента в поверочной смеси, % рассчитанная по Приложению Б ГОСТ 31371.7-2008.

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 аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, 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.

Приложение А
ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Хроматограф газовый промышленный _____

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 опробования и определения разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГТП _____
3. Результаты определения соответствия ПО _____
4. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа _____
5. Результаты определения изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа _____

Заключение _____

Поверитель: должность, ФИО _____

(подпись)