

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора по
производственной метрологии
ФГУП «ВНИИМС»

 Н.В. Иванникова

« 16 » декабря 2019 г.

М.п.



Государственная система обеспечения единства измерений
ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ «ХРОМАТ-900»
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
ИБЯЛ.413538.001 МП

Содержание

1	Операции поверки	3
2	Средства поверки	4
3	Требования безопасности	5
4	Условия поверки	6
5	Подготовка к поверке	7
6	Проведение поверки.....	9
6.1	Внешний осмотр.....	9
6.2	Опробование	9
6.3	Подтверждение соответствия программного обеспечения.....	10
6.4	Определение метрологических характеристик	11
7	Оформление результатов поверки.....	13
Приложение А Перечень газовых смесей, используемых при поверке хроматографов.....		14
	Лист регистрации изменений.....	15

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные «Хромат-900», выпускаемые ФГУП «СПО «Аналитприбор», г. Смоленск, Россия (в дальнейшем – хроматографы), и устанавливает методику первичной (при выпуске из производства до ввода в эксплуатацию, после ремонта) и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Допускается проведение поверки хроматографов на меньшем количестве детекторов в соответствии с заявлением владельца средства измерений.

Интервал между поверками – 1 год.

1 Операции поверки

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр	6.1	Да	Да
2 Опробование	6.2		
- проверка работоспособности;	6.2.1	Да*	Да*
- определение пределов детектирования	6.2.2	Да*	Да*
3 Проверка соответствия программного обеспечения	6.3	Да	Да
4 Определение метрологических характеристик	6.4		
- определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала;	6.4.1	Да*	Да*
- определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы	6.4.2	Да*	Да*
- определение показателей точности результатов измерений	6.4.3	Да**	Да**

Примечания:

1 * - операция поверки проводится при отсутствии методики измерений (далее – МИ), разработанной и утверждённой в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563—2009.

2 ** - операция поверки проводится при наличии МИ, разработанной и утверждённой в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563—2009.

1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические (МХ) и основные технические характеристики средства поверки
6	<p>Стандартные образцы состава газовые смеси (ПГС) в баллонах под давлением. Характеристики ПГС приведены в Приложении А</p> <p>Воздух кл.1, ГОСТ 17433-80 или ПГС состава кислород в азоте с номинальным содержанием объемной доли кислорода от 10 до 19 % номер в Госреестре 10465-2014</p> <p>Гелий марки А, ТУ 0271-135-31323949-2005</p> <p>Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74</p> <p>Барометр-анероид контрольный М-67, диапазон измерений от 81,3 до 105 кПа (от 610 до 790 мм рт. ст.), погрешность $\pm 0,1$ кПа ($\pm 0,8$ мм рт. ст.); ТУ 25-04-1797-75</p> <p>Психрометр аспирационный МВ-4-2М, диапазон измерений от 10 до 100 %; ТУ 52-07-(ГРПИ.405132.001)-92</p> <p>Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-2, диапазон измерений от 0 до 100 °С, цена деления 1 °С; ТУ 25-2021.003-88</p> <p>Секундомер механический СОСпр-26-2-000, емкость шкалы 60 с/60 мин, КТ 2; ТУ 25-1894.003-90</p> <p>Персональный компьютер (далее – ПК) (F>800 MHz, SDRAM DDR 512 Mb, HDD 60 Gb, CD-ROM) с установленным сервисным ПО ИБЯЛ.00002 01*</p> <p>Преобразователь интерфейсов ADAM 4520*</p> <p>Редуктор давления РДМ-25-В-4-6-3 (РД № 1,2)*</p> <p>Редуктор давления РДБ-2-0,6 (РД № 3)*</p> <p>Трубка 1/8" Silcosteel Restek C/N 20596*</p> <p>Трубка 1/8" Stainless Steel Restek C/N 21512*</p> <p>Тройник 1/8" Restek C/N 21927*</p> <p>Трубка ПВХ6х1,5, ТУ 2247-465-00208947-2006*</p>
Примечание - Все средства поверки, кроме отмеченных *, должны иметь действующие свидетельства о поверке, ПГС в баллонах под давлением – действующие паспорта.	

2.2 В зависимости от типа детектора при поверке используются следующие газы и газовые смеси:

а) газ-носитель – гелий газообразный марки А по ТУ 0271-135-31323949-2005, ПГС состава кислород в азоте с номинальным содержанием объемной доли кислорода от 10 до 19 % номер в Госреестре 10465-2014 или воздух кл.1 по ГОСТ 17433-80;

б) вспомогательный газ – азот особой чистоты или технический по ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) или воздух кл.1 по ГОСТ 17433-80;

в) ПГС – согласно приложению А.

2.3 Допускается применение других средств поверки, не приведенных в таблице 2 и использование стандартных образцов состава газовых смесей (далее - ПГС), не указанных в Приложении А, при условии обеспечения определения метрологических характеристик хроматографа с требуемой точностью.

3 Требования безопасности

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- требования техники безопасности при эксплуатации баллонов со сжатыми газами должны соответствовать Федеральным нормам и правилам в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденным приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № 116 от 25.03.2014 г.;

- сброс газа при поверке хроматографа по ПГС должен осуществляться за пределы помещения (или в газоход);

- техника безопасности и производственной санитарии согласно «Правилам по охране труда на предприятиях и в организациях машиностроения» ПОТ РО 14000-001-98, утвержденных Департаментом экономики машиностроения Министерства экономики РФ 12.03.98;

- в помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить.

3.2 К поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматограф, знающие правила эксплуатации электроустановок, правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и прошедшие необходимый инструктаж.

4 Условия поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия, если они не оговариваются особо:

- температура окружающей среды, °С (20 ± 5);
- относительная влажность, % (60 ± 10);
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7;

Примечание - Изменение давления в процессе проведения поверки должно быть не более ±5 кПа.

- давление ПГС на входе «ПРОБА» БПГ, МПа от 0,02 до 0,40;
- расход ПГС на входе «ПРОБА» БА, см³/мин от 25 до 50;
- механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля, кроме земного, влияющие на работу хроматографов, должны быть исключены.

4.2 Параметры электропитания:

- напряжение питания переменного тока, В (230⁺²³₋₄₆);
- частота переменного тока, Гц (50 ± 1);

4.3 Устанавливаемые параметры для аналитического канала с детектором по теплопроводности (далее – ДТП):

- газ-носитель – гелий марки А по ТУ 0271-135-31323949-2005;
- расход газа-носителя, см³/мин (15,0 ± 0,1);
- тестовая колонка ИБЯЛ.302511.008-00.00;
- температура термостата колонки, °С (70 ± 1);
- ток через чувствительные элементы ДТП, мА (200 ± 5);
- температура термостата ДТП, °С (90 ± 1).

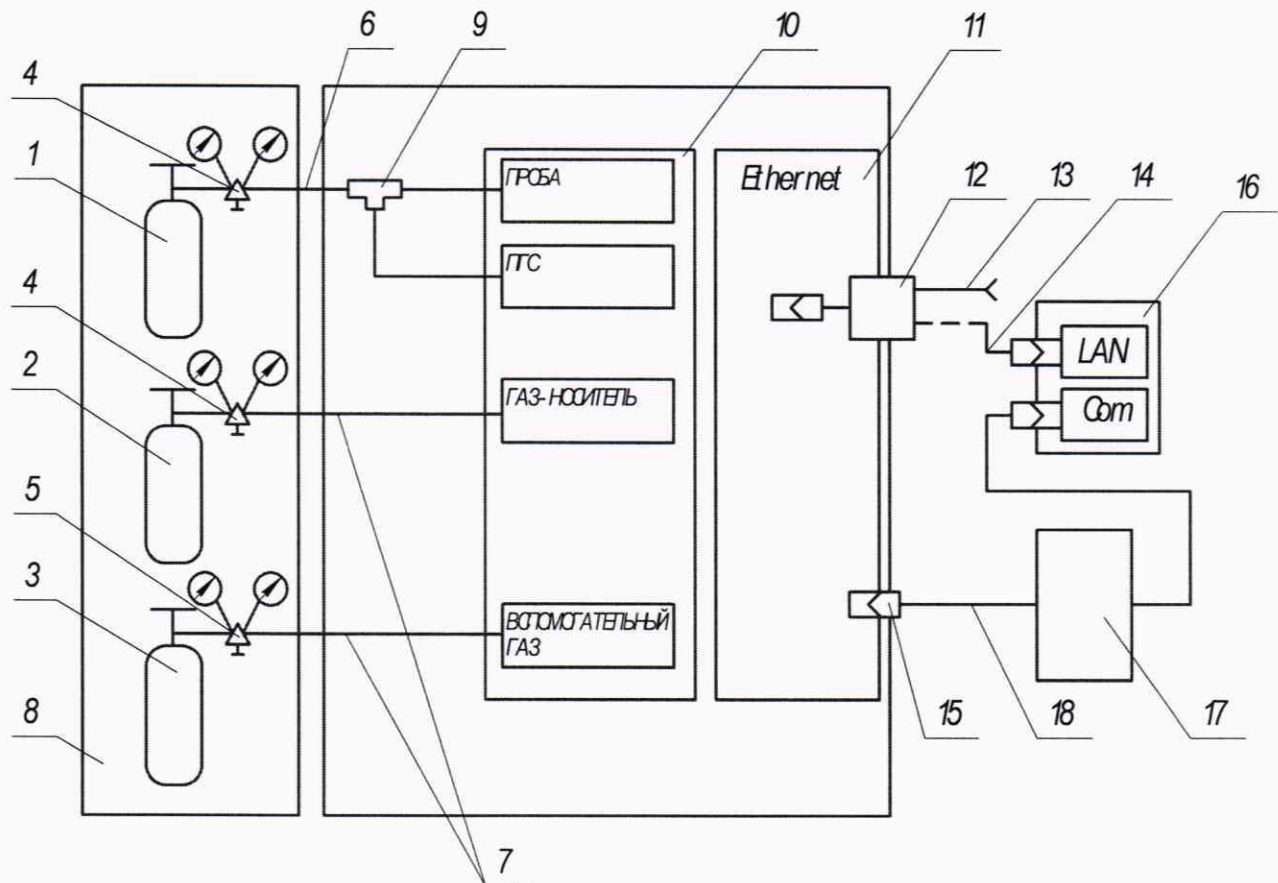
4.4 Устанавливаемые параметры для аналитического канала с электрохимическим детектором (далее – ЭХД):

- газ-носитель – ПГС состава кислород в азоте с номинальным содержанием объемной доли кислорода от 10 до 19 % номер в Госреестре 10465-2014 или воздух кл.1 ГОСТ 17433-80;
- расход газа-носителя, см³/мин (5,0 ± 0,1);
- хроматографическая колонка для Хромат-900-3, Хромат-900-4 – тестовая колонка ИБЯЛ.302511.008-00.00;
- температура термостата колонки, °С (70 ± 1).

5 Подготовка к поверке

5.1 Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- ознакомиться с настоящей методикой поверки и эксплуатационной документацией;
- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- хроматограф должен быть выдержан при температуре (20 ± 5) °С в течение 4 ч (после воздействия отрицательных температур, резко отличающихся от рабочих - в течение 24 ч);
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- баллоны с ПГС необходимо выдержать при температуре (20 ± 5) °С в течение 24 ч;
- перед началом поверки необходимо установить хроматограф в рабочее положение и подготовить его к работе согласно разделу 2 руководства по эксплуатации ИБЯЛ.413538.001-01 РЭ (далее - РЭ);
- проверку хроматографа по ПГС проводить по схеме, приведенной на рисунке 1.



- | | |
|---|--|
| 1 – баллон с ПГС; | 2 – баллон с газом-носителем; |
| 3 – баллон с вспомогательным газом; | 4 – редукторы давления РД № 1, РД № 2; |
| 5 – редуктор давления РД № 3; | |
| 6 – трубка 1/8" с покрытием (Silcosteel Restek C/N 20596); | |
| 7 – трубка 1/8" нержавеющая сталь (Stainless Steel Restek C/N 21512); | |
| 8 – блок баллонный (далее – ББ); | 9 – тройник 1/8" Restek C/N 21927; |
| 10 – блок пробоподготовки газов (далее – БПГ); | |
| 11 – блок аналитический (далее – БА); | 12 – коробка соединительная; |
| 13 – кабель ввода электропитания; | 14 – кабель ИБЯЛ.685622.207; |
| 15 – разъемы подключения интерфейса RS485; | 16 – ПК с установленным ПО; |
| 17 – преобразователь интерфейсов ADAM 4520; | 18 – кабель ИБЯЛ.685621.720. |

Рисунок 1 – Схема проверки хроматографа по ПГС

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре хроматографа должно быть установлено:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на метрологические характеристики хроматографа;
- наличие и целостность маркировок хроматографа, согласно разделу 1 РЭ;
- комплектность хроматографа, согласно разделу 1 РЭ;
- наличие заземления блоков, отсутствие следов ржавчины и окисления в местах подсоединения заземляющего проводника;
- наличие всех крепежных деталей и элементов.

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 работоспособности

6.2.1.1 Для проверки работоспособности необходимо выполнить требования раздела 2 РЭ.

6.2.1.2 Хроматограф считается работоспособным, если процедура градуировки заканчивается автоматическим переходом в режим измерения.

6.2.2 Определение пределов детектирования

6.2.2.1 Для определения пределов детектирования, следуя указаниям руководства оператора (далее - РО), зарегистрировать хроматограмму «нулевой» линии с временем цикла равным 300 с.

6.2.2.2 Определить уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX , мВ), как максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с на временном интервале 60 с на участке хроматограммы без пиков и коммутационных выбросов.

6.2.2.3 Провести в автоматическом режиме двенадцать циклов хроматографического анализа компонентного состава ПГС с временем цикла 300 с, следуя указаниям РО.

6.2.2.4 В десяти последних хроматограммах определить значение площади каждого хроматографического пика $S_1, S_2 \dots S_{10}$ и найти их среднее арифметическое значение пика по формуле

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^{10} S_i}{10}, \quad (6.1)$$

6.2.2.5 Определить предел детектирования C_{\min} в единицах концентрации определяемого компонента в ПГС по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot m}{\bar{S} \cdot v}, \quad (6.2)$$

где v – объемная скорость газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$;

\bar{S} – среднее арифметическое площади хроматографического пика, $\text{В} \cdot \text{с}$;

m – количество вещества, введенного в детектор, г,

$$m = C_j \cdot V, \quad (6.3)$$

где C_j – действительное значение концентрации определяемого компонента, указанное в паспорте на ПГС, $\text{г}/\text{см}^3$;

V – объем пробы ($V=0,25 \text{ см}^3$, для ИБЯЛ.302511.008-00.00), см^3 .

6.2.2.6 Результат проверки предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования не превышает:

- для ДТП (по пропану) $3 \cdot 10^{-9}$;
- для ЭХД (по сероводороду) $0,1 \cdot 10^{-9}$.

6.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения

6.3.1 Подтверждение соответствия программного обеспечения хроматографа выполняется автоматически при установлении связи с хроматографом.

6.3.2 Запустить программное обеспечение на ПК, включить хроматограф и установить связь между ПК и хроматографом согласно указаниям РО.

6.3.3 Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если зафиксировано появление в окне «Архив/Журнал событий» на мониторе ПК сообщения «Идентификатор ПО проверен», зарегистрированные идентификационные данные программного обеспечения, соответствует указанным в РЭ и в Описании типа (приложение к Свидетельству об утверждении типа).

6.4 Определение метрологических характеристик

Определение метрологических характеристик проводить на подготовленном к работе и вышедшем на режим хроматографе с соблюдением условий поверки по п.4.

6.4.1 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала.

6.4.1.1 Для определения ОСКО провести в автоматическом режиме двенадцать циклов хроматографического анализа компонентного состава ПГС с временем цикла 300 с, следуя указаниям РО.

6.4.1.2 В десяти последних хроматограммах определить значения выходного сигнала (высоты хроматографического пика $h_1, h_2...h_{10}$; площади $S_1, S_2...S_{10}$; времени удерживания $t_1, t_2...t_{10}$) содержания определяемого компонента в ПГС и найти их средние арифметические значения

$$\bar{h} = \frac{\sum_{i=1}^{10} h_i}{10}, \quad (6.4)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^{10} S_i}{10}, \quad (6.5)$$

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{10} t_i}{10}. \quad (6.6)$$

6.4.1.3 Рассчитать ОСКО $\delta(h,S,t)$, % по формулам

$$\delta(h) = \frac{100}{3\bar{h}} \sqrt{\sum_{i=1}^{10} (h_i - \bar{h})^2}, \quad (6.7)$$

$$\delta(S) = \frac{100}{3\bar{S}} \sqrt{\sum_{i=1}^{10} (S_i - \bar{S})^2}, \quad (6.8)$$

$$\delta(t) = \frac{100}{3\bar{t}} \sqrt{\sum_{i=1}^{10} (t_i - \bar{t})^2}. \quad (6.9)$$

6.4.1.4 Результаты операции поверки хроматографа считаются положительными, если полученные значения ОСКО выходного сигнала (хроматографических пиков) не превышают:

- времени удерживания	$\pm 0,5 \%$;
- высоты пика	$\pm 0,5 \%$;
- площади пика	$\pm 1 \%$.

6.4.2 Определение относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы

6.4.2.1 Для определения относительного изменения выходного сигнала хроматографа необходимо найти средние арифметические значения выходного сигнала (высоты хроматографического пика h , площади S , времени удерживания t) определяемого компонента ПГС, полученные соответственно в начале и конце 48-часовой непрерывной работы хроматографа по методике п. 6.4.1.

6.4.2.2 Рассчитать относительное изменение выходного сигнала хроматографа $\delta_t(h,S,t)$, %, за 48 ч непрерывной работы по формулам:

$$\delta_t(h) = \left| \frac{\overline{h_t} - \overline{h_0}}{\overline{h_0}} \right| \cdot 100, \quad (6.10)$$

$$\delta_t(S) = \left| \frac{\overline{S_t} - \overline{S_0}}{\overline{S_0}} \right| \cdot 100, \quad (6.11)$$

$$\delta_t(t) = \left| \frac{\overline{t_t} - \overline{t_0}}{\overline{t_0}} \right| \cdot 100, \quad (6.12)$$

где $\overline{h_0}$ и $\overline{h_t}$, $\overline{S_0}$ и $\overline{S_t}$, $\overline{t_0}$ и $\overline{t_t}$ - средние арифметические значения выходного сигнала (высоты хроматографического пика h , площади S , времени удерживания t) определяемого компонента ПГС, полученные соответственно в начале и конце 48-часовой непрерывной работы хроматографа.

6.4.2.3 Результаты операции поверки хроматографа считаются положительными, если вычисленные значения относительного изменения выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы для определяемого компонента не превышают:

- времени удерживания	±3 %;
- высоты пика	±3 %;
- площади пика	±4 %.

6.4.3 Определение показателей точности результатов измерений

6.4.3.1 Определение показателей точности результатов измерений проводят в соответствии с методами контроля, регламентированными в разделах МИ. Используемая МИ должна быть разработана и аттестована в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2009.

7 Оформление результатов поверки

7.1 Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению.

7.2 Положительные результаты поверки удостоверяют знаком поверки и/или записью в соответствующий раздел эксплуатационной документации заверяемой подписью поверителя и знаком поверки. Выдают свидетельство о поверке установленной формы и составляют протокол результатов поверки произвольной формы.

7.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение о непригодности установленной формы согласно действующему законодательству Российской Федерации с указанием причин непригодности.

Начальник отдела 205 ФГУП «ВНИИМС»

Вихрова С.В. Вихрова
«16» декабря 2019 г.

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМС»

В.С. Радюхин В.С. Радюхин
«16» декабря 2019 г.

Инженер 3 категории
ФГУП «ВНИИМС»

Камаев Д.Р. Камаев
«16» декабря 2019 г.

Приложение А

(обязательное)

Перечень газовых смесей, используемых при поверке хроматографа

№ ПГС	Компонентный состав	Единица физической величины	Характеристика ПГС			Номер ПГС по Госреестру или обозначение НТД
			Содержание определяемого компонента	Пределы допускаемого относительного отклонения, %	Пределы допускаемой относительной погрешности аттестации, %	
Для аналитического канала с ДТП						
1	C ₃ H ₈ -He	объемная доля, % (г/см ³)	1,8 (3,4·10 ⁻⁵)	±5	±(-0,046·X+1,523)	10463-2014
Для аналитического канала с ЭХД						
1	H ₂ S-N ₂	молярная доля, %	0,0018	±10	±5	10538-2014
Примечание – X – значение содержания определяемого компонента, указанное в паспорте на ПГС						

Лист регистрации изменений

Изм.	Номера листов (страниц)				Всего листов (страниц) в документе	Номер документа	Подпись	Дата
	измененных	замененных	новых	аннулированных				