

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

УТВЕРЖДАЮ

И.о. генерального директора  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин  
26.06.2020 г.

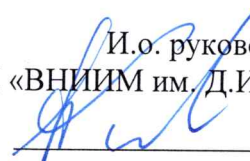
Государственная система обеспечения единства измерений

## Хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000»

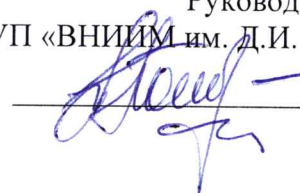
### Методика поверки

МП 242-1856-2015  
с Изменением № 1

И.о. руководителя отдела  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

  
А.В. Колобова

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

  
Т.А. Попова

Санкт - Петербург  
2020 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000» (далее – хроматограф), предназначенные для непрерывного автоматического измерения молярной доли компонентов газа горючего природного в соответствии с ГОСТ 31371.7-2008 с последующим расчетом значений физико-химических показателей проб газа горючего природного по ГОСТ 31369-2008.

Хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000» изготавливаются ООО «Хромос Инжиниринг», адрес: 606002, РФ, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Лермонтова, д. 20, корпус 83; эл. почта: mail@has.ru, по техническим условиям «Хроматографы газовые промышленные специализированные «Хромос ПГХ-1000» Технические условия. ТУ 4215-004-68706237-2014 (с изменением 1).

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки прибора перед вводом в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

**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.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки хроматографа выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень обязательных операций поверки.

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики
1.	Внешний осмотр	6.1
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов газа горючего природного (ГГП)	6.2
3.	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	6.3
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	6.4
5.	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	6.5

1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшую поверку хроматографа прекращают, и признают хроматограф прошедшим поверку с отрицательным результатом.

1.3 Допускается при проведении периодической поверки определять меньшее число компонентов, используемых для измерений в соответствии с письменным заявлением владельца хроматографа с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

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

1.5 Проведение периодической поверки отдельных детекторов не представляется возможным.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

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 и основные технические характеристики средства поверки
6	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90, диапазон измерений 0 – 55°C, цена деления 0,1°C
6	Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№ 3745-73 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)
6	Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№ 10069-01 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)
6	Поверочные газовые смеси (ПГС) – Стандартные образцы ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). Метрологические характеристики стандартных образцов состава природного газа приведены в таблице 3.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Таблица 3 – Метрологические характеристики стандартных образцов состава природного газа.

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(x)^1$ , %
<b>Поверочная газовая смесь № 1</b>		
Метан (СН <sub>4</sub> )	98,7 – 99,6	- 0,0093·x + 0,939
Этан (С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> )	0,020 – 0,08	0,02·x + 0,00008
Пропан (С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> )	0,010 – 0,04	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,0005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Гексаны (С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub> ) / С <sub>6+</sub> высшие	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,00008
Диоксид углерода (СО <sub>2</sub> )	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,0004
Азот (N <sub>2</sub> )	0,25 – 0,75	0,02·x + 0,0004
Кислород (O <sub>2</sub> ) + Аргон (Ar)	0,005 – 0,015	0,03·x + 0,0004
<b>Поверочная газовая смесь № 2</b>		
Метан (СН <sub>4</sub> )	49-74	-0,0093·x + 0,939
Этан (С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> )	10,0 – 15,0	0,02·x + 0,00008
Пропан (С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> )	3,0 – 6,0	0,03·x + 0,00008
Изобутан (и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	2,0 – 4,0	0,03·x + 0,00008
н-Бутан (н-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	2,0 – 4,0	0,03·x + 0,00008
Изопентан (и-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
н-Пентан (н-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,4 – 2,0	0,03·x + 0,00008
2,2-Диметилпропан (нео-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	0,03 – 0,05	0,03·x + 0,00008
Гексаны (С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub> ) / С <sub>6+</sub> высшие	0,4 – 1,5	0,03·x + 0,00008
Диоксид углерода (СО <sub>2</sub> )	2,0 – 4,0	0,03·x + 0,0004
Азот (N <sub>2</sub> )	5,0 – 10,0	0,02·x + 0,0004
Кислород (O <sub>2</sub> ) + Аргон (Ar)	1,4 – 2,0	0,03·x + 0,0004

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

(Измененная редакция, Изм. № 1)

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

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

2.6 Допускается проведение периодической поверки по одному (или нескольким) стандартному образцу состава природного газа магистрального утвержденного типа, например, ГСО 9307-2009 (ПГМ-6), с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

2.7 Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартные образцы - действующие паспорта.

### **3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ**

3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °С;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
относительная влажность воздуха	до 90 %;

Примечание – Если нормальные условия обеспечить невозможно или нецелесообразно, допускается проводить поверку в рабочих условиях, если они удовлетворяют условиям эксплуатации поверяемого хроматографа и всех средств поверки.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

### **4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ**

4.1 Поверка хроматографа осуществляется поверителем, аттестованным в установленном порядке.

4.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего хроматограф (под контролем поверителя).

4.3 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна быть запущена.

4.4 В помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить.

4.5 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, а также «Правила безопасности при производстве и потреблении продуктов разделения воздуха», утверждённые приказом федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 28.11.2016 г. №500.

4.6 К поверке допускаются лица (поверитель, оператор), изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматографы, ознакомленные с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2018 г. № 2664 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах», знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже II.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке проводят следующие операции:

- выполняют мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдерживают хроматограф и баллоны с поверочной газовой смесью при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготавливают к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечивают условия проведения поверки согласно пункту 3 настоящей методики поверки;
- знакомятся с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверяют, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверяют 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 (таблица 5), а время, прошедшее после последней градуировки, не должно превышать 24 ч).

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

### 6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре проверяют:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки хроматографа;
- 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.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

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 производят после выхода хроматографа на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 3 данной методики.

Определение проводят с использованием поверочной газовой смеси (ПГС) № 2.

**Примечание** - Допускается периодическую поверку проводить с использованием поверочной газовой смеси с значением молярной доли компонентов, близким 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.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- кислород – азот;
- метан – диоксид углерода;
- н-бутан – неопентан.

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  $A$  и  $B$ , разрешение  $R_{AB}$  которых определяется, с;

$\lambda_{0,5A}, \lambda_{0,5B}$  – значения ширины пиков  $A$  и  $B$  на половине высоты, с.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

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

- кислород – азот 1,5;
- метан – диоксид углерода 2,1;
- н-бутан – неопентан 1,3.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

### 6.3 Определение соответствия программного обеспечения

6.3.1. Определение соответствия программного обеспечения ПО «Хромос Поток» проводят по номеру версии (идентификационный номер) и контрольной сумме расчетного модуля программного обеспечения.

Для просмотра номера версии и контрольной суммы выбирают в главном меню ПО «Хромос Поток» информационную страницу [О программе]. В представленной таблице указано: «Имя файла», «Версия», «Алгоритм» и «Контрольная сумма».

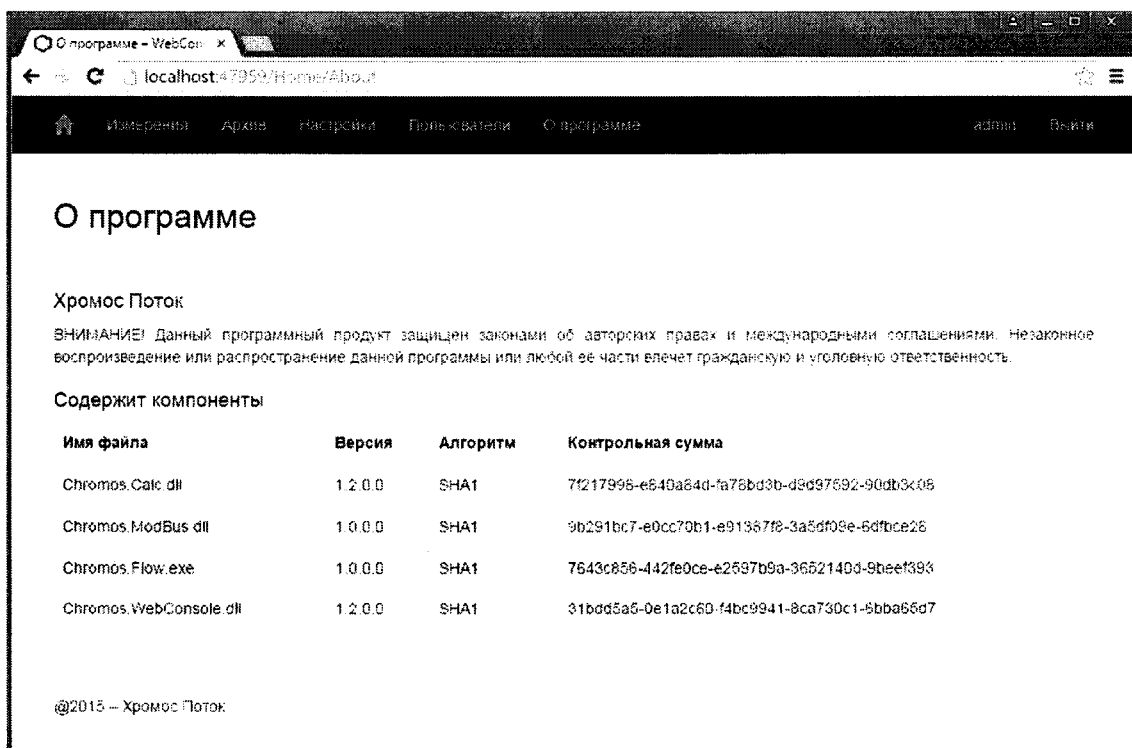


Рисунок 1 - Вид информационной страницы [О программе].

Считают, что хроматограф выдержал проверку по п.6.3, если номер версии и контрольная сумма расчетного модуля ПО «Хромос Поток», соответствуют данным, приведенным в таблице 4.

Таблица 4.

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Хромос Поток
Контролируемый файл:	Chromos.Calc.dll
Номер версии (идентификационный номер) ПО	1.2.0.0
Контрольная сумма ПО	7f217998-e840a84d-fa78bd3b-d9d97592-90db3c08

(Измененная редакция, Изм. № 1)

#### 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). Диапазоны молярной доли компонентов ГПП 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 ГПП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5.

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси и в пробе, %, не более
От 0,0005 до 0,1 включ.	±100
Св. 0,1 до 1 включ.	±50
Св. 1 до 10 включ.	±10
Св. 10 до 50 включ.	±5
Св. 50 до 100 включ.	±3

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.4.2 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.

6.4.3 Операцию по п. 6.4.2 повторяют для ПГС №2.

6.4.4 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 ПГС, %

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

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение  $\Delta_{ji}$ , 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 $\pm \Delta$ , % <sup>1)</sup>
Этан	$0,04 \cdot x + 0,00026$
Пропан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изобутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
n-Бутан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изопентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
n-Пентан	$0,06 \cdot x + 0,00024$
неопентан (2,2-Диметилпропан)	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гексаны (C <sub>6</sub> +высшие) <sup>3)</sup>	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Диоксид углерода	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Азот	$0,04 \cdot x + 0,0013$
Кислород + Аргон (Ar)	$0,06 \cdot x + 0,0012$
<sup>1)</sup> соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли компонента $U(x)$ , %, при коэффициенте охвата $k=2$ . $x$ – измеренное значение молярной доли компонента ГПП.	

**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 выхода хроматографа на режим. Определение проводят с использованием двух поверочных газовых смесей, указанных 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 ГПП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 5.

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.

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.

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

$$r_j = \frac{|x_{j1} - x_{j24}|}{x_{j24}} \cdot 100, \tag{3}$$

где  $x_{j1}$  – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное непосредственно после градуировки хроматографа по ГОСТ 31371.7-2008;

$x_{j24}$  – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное через 24 ч непрерывной работы хроматографа.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

**Примечание** - 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 допустимых значений  $R_{kj}^*$ , вычисляемых по формуле

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

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, %;

$U_{oj}^{зад}$  – 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. Рекомендуемая форма протокола приведена в Приложении А.

7.2 Хроматограф, прошедший с положительными результатами все проверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке установленной формы.

7.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение о непригодности к применению.

7.4 Знак поверки хроматографа газового промышленного специализированного «Хромос ПГХ-1000» наносится на свидетельство о поверке.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

**Приложение А**  
**ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ**

**Хроматограф газовый промышленный специализированный «Хромос ПГХ-1000»**

Зав. № \_\_\_\_\_

в комплектации с системой пробоотбора \_\_\_\_\_

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 определения степени газохроматического разделения компонентов ГГП \_\_\_\_\_
3. Результаты определения соответствия ПО \_\_\_\_\_
4. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа \_\_\_\_\_
5. Результаты определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа \_\_\_\_\_

**Заключение** \_\_\_\_\_

Поверитель: должность, ФИО \_\_\_\_\_

(подпись)