

421540

(код продукции)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

по производственной метрологии

ФГУП «ВНИИМС»



Н.В. Иванникова

" октября 2016 г

Инструкция

Хроматограф газовый «7Х»

Методика поверки
026.07.43.МП

С изменением № 1

2016 г.

Взам. инв. №										
	Подпись и дата									
Инв. № подл.							026.07.43.МП			
	Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата				
	Разработал					07.07.14	Хроматограф газовый «7Х» Методика поверки	Стадия	Лист	Листов
	Проверил					07.07.14			1	17
	Н. контр.					07.07.14		ЗАО «Инте- ра»SpecialIST RePack		
Утвердил					07.07.14					

Содержание

1 Операции поверки	4
2 Средства поверки	5
3 Требования к квалификации поверителей	7
4 Требования безопасности	8
5 Условия поверки и подготовка к поверке.....	9
6 Проведение поверки.....	10
7 Оформление результатов поверки.....	14
ПРИЛОЖЕНИЕ А	15
Лист регистрации изменений.....	17

Инв. № подп.	Подпись и дата	Взам. инв. №					026.07.43.МП	Лист
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата			
						2		

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые «7Х» (далее – хроматографы), выпускаемые по ТУ 4215-003-59125754-14, предназначенные для непрерывного мониторинга содержания растворенных газов в трансформаторном масле высоковольтного маслонаполненного электрооборудования путем хроматографических измерений объемной доли газов, извлеченных в газовую фазу методом термовакuumной экстракции и устанавливает методы и средства их первичной поверки при выпуске из производства, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Предприятие-изготовитель: ЗАО «Интера» г. Москва.

Интервал между поверками– 1 год.

Инв. № подп.	Взам. инв. №					Лист
	Подпись и дата					
	Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	
026.07.43.МП						3

1 Операции поверки

1.1 При проведении первичной и периодической поверок выполняют операции, указанные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Операции поверки.

Наименование операции	Пункт методики поверки	Проведении операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
Внешний осмотр	6.1	+	+
Опробование - проверка сопротивления электрической изоляции; - определение уровня флуктуационных шумов; - определение предела детектирования.	6.2	+	-
	6.2.1		
	6.2.2	+	+ ¹⁾
Определение метрологических характеристик: - определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала; - определение изменения выходного сигнала за 12 ч непрерывной работы; - определение показателей точности результатов измерений	6.2.3	+	+ ¹⁾
	6.3		
	6.3.1	+	+ ¹⁾
	6.3.2	+	+ ¹⁾
	6.3.3	+ ²⁾	+ ²⁾

¹⁾ При отсутствии НД на методику (метод) измерений, утвержденной в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563 - 2009.

²⁾ При наличии НД на методику (метод) измерений.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Изн. № подл.	Подпись и дата	Взам. инв. №					026.07.43.МП	Лист
							4	
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата			

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки применяют средства (приборы, оборудование, материалы и реактивы), указанные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Средства поверки

№ п. методики	Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
6.2.2, 6.3.1, 6.3.2	Поверочная газовая многокомпонентная смесь в аргоне ГСО № 10541-2014 состава газовой смеси в аргоне.	ГОСТ 8.578-2014	ГСО 2-го разряда. Номинальное значение объемной доли, %: CH ₄ – 0,05 %, C ₂ H ₆ – 0,05 %, C ₂ H ₄ – 0,05 %, C ₂ H ₂ – 0,05 %, CO – 0,05 %, H ₂ – 0,05 %, CO ₂ – 0,5 %, Ar – ост.
6.2.1	Мегомметр ЭС0202/1Г	ТУ 25-7534.014-90	Напряжение 500 В, отн. погрешность ± 15%

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2.2 При проведении поверки применяют вспомогательные СИ, материалы и оборудование, указанные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Вспомогательные СИ, материалы и оборудование.

Наименование и тип	Обозначение нормативного документа	Технические характеристики
Термометр лабораторный ТЛ4-Б2	ГОСТ 28498-90	диапазон измерений от 0 °С до 50 °С, цена деления 0,1 °С
Барометр-анероид БАММ-1	ТУ 25-04-1618-72	Диапазон (80-100) кПа
Гигрометр психрометрический ВИТ-2	ТУ 25-11.1645-84	Диапазон измерения (20-90) % отн. влажности; (15-40)°С температура окружающего воздуха
Манометр образцовый МО-160	ТУ 4212-00226218-2006	Класс точности 0,4; верхний предел измерения 0,6 МПа (6 кгс/см ²)
Азот особой чистоты	ГОСТ 9293-74	1-й сорт

2.3 - Компьютер с установленным сервисным ПО, обеспечивающим визуализацию хроматографических данных.

2.4 Применяемые при поверке средства измерений должны быть поверены в соответствии Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.), материалы и реактивы должны соответствовать требованиям, указанным в соответствующих сертификатах.

Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инв. № подл.	

						026.07.43.МП	Лист
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата		5

(Измененная редакция, Изм. № 1)

2.5 Допускается использовать другие средства поверки с характеристиками не хуже, указанных в п.п. 2.1, 2.2, включая аналогичные ГСО состава газовых смесей не ниже 2-го разряда по ГОСТ 8.758-2014.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Изм. № подп.	Подпись и дата	Взам. инв. №							Лист
			026.07.43.МП						
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата				

3 Требования к квалификации поверителей

3.1 Поверителем хроматографа может быть физическое лицо – сотрудник органа Государственной метрологической службы или юридического лица, аккредитованного на право поверки, непосредственно проводящий поверку и прошедший аттестацию в установленном порядке.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

3.2 Поверитель должен пройти специальную подготовку по поверке и калибровке хроматографических приборов и иметь соответствующее свидетельство.

3.3 Поверитель должен быть ознакомлен с эксплуатационными документами на хроматограф.

Инв. № подл.	Подпись и дата	Взам. инв. №							Лист
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата	026.07.43.МП			7

4 Требования безопасности

4.1 При поверке хроматографа должны соблюдать действующие «Правила устройства электроустановок» (ПУЭ), «Правила эксплуатации электроустановок потребителей» (ПЭЭП), «Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей для напряжения до 1000 В постоянного и переменного тока» (ПТБ), «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

4.2 Источниками опасности хроматографа являются:

- токоведущие части, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (до 0,4МПа);
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру.

4.3 Хроматограф должен быть заземлен. Заземление осуществляется с помощью медного провода сечением не менее 1,5 мм².

4.4 При открытом термостате, запрещается прикасаться руками к нагретым частям термостатов, а также производить замену колонок, детекторов и т.д. до их полного остывания.

4.5 При проведении анализов горючих, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях.

Инв. № подл.	Подпись и дата	Взам. инв. №							Лист
			026.07.43.МП						
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата				

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр.

6.1.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность хроматографа;
- соответствие маркировки и комплектности хроматографа требованиям

эксплуатационной документации;

- четкость маркировки хроматографа.

6.2 Опробование

6.2.1 Для проверки сопротивления электрической изоляции силовых цепей хроматографа замыкают перемычкой контакты сетевой вилки и включают электрическое питание хроматографа. Измеряют сопротивление мегомметром между контактом вилки и перемычкой. Сопротивление электрической изоляции должно быть не менее 40 МОм.

6.2.2 Определение уровня флуктуационных шумов хроматографа.

С помощью сервисного ПО хроматографа «7X» устанавливают режим работы «Поверка». Уровень флуктуационных шумов определяют через 12 ч после задания режима работы хроматографа и определяют как размах короткопериодных колебаний нулевой линии с длительностью импульса, не превышающей 20 с.

Запускают холостой анализ, после окончания цикла анализа с помощью сервисного ПО выбирают закладку «Хроматограмма». Уровень флуктуационных шумов определяют визуально, выделяют участок хроматограммы в интервале от 1500'' до 2000''. Увеличивают масштаб хроматограммы для комфортного определения уровня шума. Вид закладки «Хроматограмма» показан на рисунке 1.

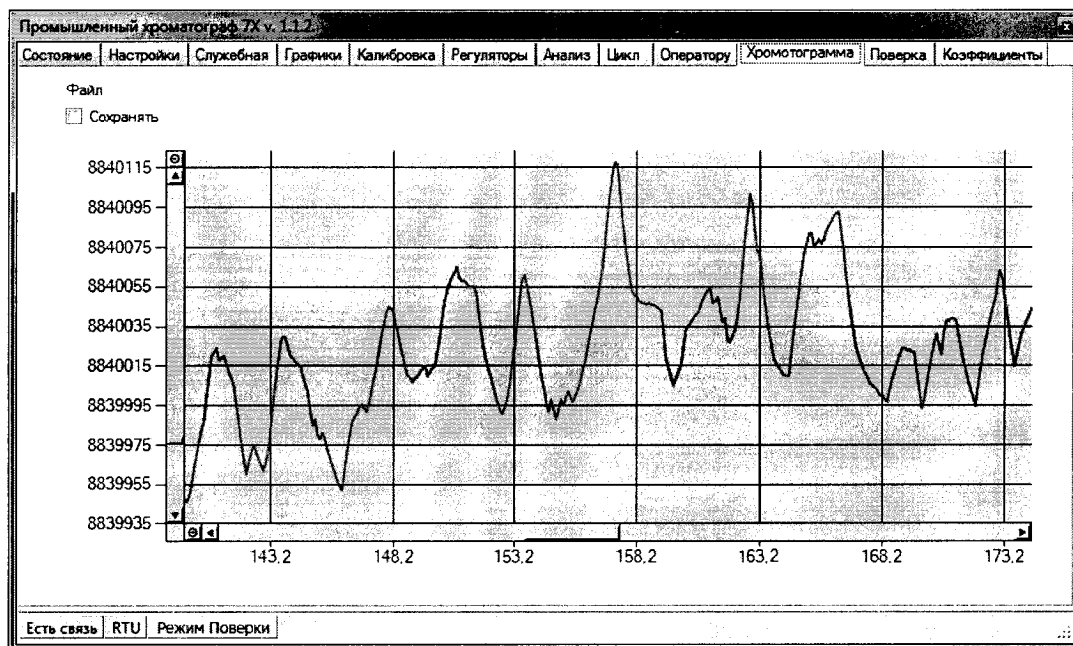


Рисунок 1 – Определение уровня шума на закладке «Хроматограмма»

Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инв. № подл.	

Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата

026.07.43.МП

Лист

10

Примечание - 1 ед. АЦП = 0,15 мкВ.

Уровень флуктуационных шумов должен быть не более 80 мкВ.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.2.3 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования выполняют следующие операции:

- подсоединяют к штуцеру входа ГСО – ПГС баллон с многокомпонентной газовой смесью ГСО 8379-2003;

- проводят не менее 5 циклов измерения;

- записывают, после каждого цикла анализа, значение площадей пиков всех определяемых компонентов, значение площадей пиков отображается на закладке «Поверка» в режиме работы хроматографа «Поверка»;

- рассчитывают предел детектирования для всех определяемых компонентов в г/см³ по формуле:

$$C_{\min} = \frac{2 \times \Delta X \times G}{S \times V} \quad (1)$$

Где, ΔX – экспериментально полученное значение уровня флуктуационных шумов, В;

G – масса определяемого компонента, г;

V – расход газа-носителя, см³/с, $V = 20$ см³/мин;

S – среднее арифметическое значение площади пика определяемого компонента, В·с;

Массу контрольного компонента определяют по формуле:

$$G = \frac{0,01 \times P \times M \times C_i \times V_r}{R \times (t + 273)} \quad (2)$$

Где, V_r – объем газовой пробы, см³, $V_r = 2,0$ см³;

P – атмосферное давление, Па;

M – молярная масса определяемого компонента, г/моль;

C_i – объемная доля определяемого компонента в газовой смеси, %;

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

t – температура окружающей среды, °С.

Предел детектирования ТЭД не должен превышать значений, приведенных в НД на хроматограф, г/см³:

водород H ₂	4,4×10 ⁻¹⁰
оксид углерода CO	2,4×10 ⁻⁸
диоксид углерода CO ₂	3,9×10 ⁻⁸
метан CH ₄	7,1×10 ⁻¹⁰
этилен C ₂ H ₄	1,2×10 ⁻⁹
этан C ₂ H ₆	1,3×10 ⁻⁹
ацетилен C ₂ H ₂	5,7×10 ⁻¹⁰

Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инв. № подл.	

Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата	026.07.43.МП	Лист
							11

(Измененная редакция, Изм. № 1)

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (СКО).

Для определения относительного СКО выходного сигнала хроматографа используют поверочную газовую смесь ГСО 8379-2003 (таблица 2.1).

Относительное СКО выходного сигнала определяют для информативных параметров выходного сигнала, для которых эту характеристику нормируют: времени удерживания (t) или площади пика (S). Выполняют анализ газовой смеси 5 раз. Определяют значения выходного сигнала (t, S), находят их средние арифметические значения.

Относительное СКО, % определяют по формулам:

$$\sigma_t = \frac{100}{t} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t)^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S)^2}{n-1}} \quad (4)$$

где,

n – число результатов наблюдений.

t_i, S_i – значения выходных сигналов (времени удерживания и площади пика i -того компонента) за цикл измерения;

Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходных сигналов при первичной поверке (нормальных условиях, температура $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, $(n=5)$, %:

- времени удерживания 0,6

- площади пиков:

метана (CH_4), этилена (C_2H_4), этана (C_2H_6), водорода (H_2), ацетилена (C_2H_2) 1,5

оксида углерода (CO), диоксида углерода (CO_2) 2,0

Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходных сигналов при проведении периодической поверки в условиях эксплуатации, температура не ниже плюс 10°C , $(n=5)$, %: 5,0.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Взам. инв. №		Подпись и дата		Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата	026.07.43.МП	Лист
											12

6.3.2 Определение изменения выходного сигнала хроматографа за 12 часов непрерывной работы проводят следующим образом.

Проводят анализ поверочной газовой смеси ГСО 8379-2003, фиксируют время проведения анализа и значения выходного сигнала $X(t, S)$ для всех определяемых компонентов.

Через 12 часов непрерывной работы хроматографа фиксируют значения параметров выходного сигнала $X_t(t, S)$.

Изменение выходного сигнала δ_i , %, за 12 часов непрерывной работы хроматографа определяют по формуле:

$$\delta_i = \frac{X_t - X}{X} \times 100 \quad (5)$$

где X - значения выходного сигнала (t, S) после 1-го цикла анализа;

X_t - значения выходного сигнала (t, S) после 12 часов непрерывной работы хроматографа.

Изменения выходного сигнала δ_i , за 12 часов непрерывной работы хроматографа должно быть не более 5%.

6.3.3 Определение метрологических характеристик.

При проведении проверки хроматографов, эксплуатируемых по аттестованной методике измерений в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, проверку метрологических характеристик проводят в соответствии с процедурами и нормами контроля, регламентированными в НД на методику измерений.

Инв. № подл.	Подпись и дата	Взам. инв. №						026.07.43.МП	Лист
									13
			Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.		Дата

7 Оформление результатов поверки

7.1 Результаты первичной и периодической поверки хроматографа заносят в протокол по форме приложения Б. К протоколу прилагают хроматограммы (с указанием режимов анализов, колонок, проб и т.п.), полученные при поверке.

7.2 При положительных результатах первичной периодической поверки оформляют свидетельство установленной формы в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.). Знак поверки наносят на свидетельство о поверке. В паспорте на хроматограф производят запись о прохождении периодической поверки с указанием даты и номера свидетельства о поверке.

(Измененная редакция, Изм. № 1)

7.3 На хроматограф, не выдержавший поверку, выдается извещение о непригодности с указанием причин непригодности в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Перечень принятых сокращений

В настоящей инструкции приняты следующие сокращения:

ТЭД – твердоэлектродный детектор;

НД – нормативная документация;

МВИ – методика выполнения измерений;

СКО – среднее квадратическое отклонение.

Начальник отдела ФГУП «ВНИИМС»

Ш.Р. Фаткудинова

Старший научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМС»

Е.Г. Оленина

Инв. № подл.	Подпись и дата	Взам. инв. №							Лист
			026.07.43.МП						
Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата				

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(рекомендуемое)

Форма протокола поверки хроматографа

Протокол № _____

поверки хроматографа, принадлежащего

наименование организации

Изготовитель _____ Год изготовления _____

Порядковый номер по системе нумерации изготовителя _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ К (°С)

атмосферное давление _____ кПа

относительная влажность _____ %

напряжение питания _____ В

1 Определение сопротивления электрической изоляции

Значение сопротивления изоляции:

по ТУ _____, МОм;

измеренное значение _____, МОм.

2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Детектор	Значение уровня шумов		Значение дрейфа	
	по ТУ	действительное	по ТУ	действительное

3 Определение предела детектирования

Наименование определяемого компонента	Значение выходного сигнала	Значение предела детектирования	
		по ТУ	действительное

Взам. инв. №	
Подпись и дата	
Инв. № подл.	

Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата

026.07.43.МП

Лист

15

4 Определение среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Определяемый компонент	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Среднее квадратическое отклонение сигнала		
	t_i	h_i	S_i	t	h	S	σ_t	σ_h	σ_s

5 Определение изменения выходных сигналов за 24 ч непрерывной работы

Наименование компонента	Среднее арифметическое значение выходного сигнала				Значение по ТУ		Действительное значение	
	t_{ii}	S_{ii}	t_t	S_t	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,S}$	$\delta_{t,t}$	$\delta_{t,S}$

6 Особые отметки (пробы, режимы, колонки и др.)

Заключение по результатам поверки _____

Выдано свидетельство (извещение о непригодности)

№ _____ от _____ 20__ г.

Поверку проводил _____

« ____ » _____ 20__ г.

Изн. № подп.	Подпись и дата	Взам. инв. №

Изм.	Кол.уч.	Лист	№ док.	Подп.	Дата

026.07.43.МП

Лист

16

