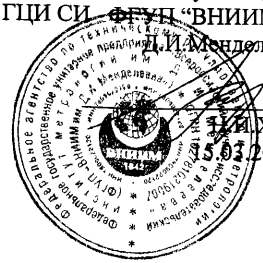
УТВЕРЖДАЮ
Руководитель
ГЦИ СИ ФГУП "ВНИИМ им.
Д.И.Менделеева"



_____ А.Н.Ханов
15.03.2012 г.

Хроматографы газовые промышленные специализированные

МАГ

модель КС 50.310-000

ООО НТФ «БАКС»

Методика поверки

МП 242-1367-2012

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

Старший научный сотрудник
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____ Т.А. Попова

Санкт-Петербург
2012 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные специализированные МАГ модель КС 50.310-000, изготовленные в ООО НТФ «БАКС», Россия и устанавливает методы и средства их первичной поверки при выпуске прибора из производства, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации. Интервал между поверками - 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции:

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			первичной	периодической
1.	Внешний осмотр	6.1	Да	Да
2.	Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов горючего газа природного (ГГП)	6.2	Да	Да
3.	Определение соответствия ПО	6.3	Да	Да
4.	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	6.4	Да	Да
5.	Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний.	6.5	Да	Да

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

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

1. Термометр ТЛ-2-4-Б2 по ГОСТ 28498-90. Диапазон измерений 0 – 50 °С, цена деления 0,1 °С.
2. Барометр-анероид М-110 ТУ 25.04-1799-75 (№3745-73 по Госреестру СИ РФ).
3. Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№10069-01 по Госреестру СИ РФ).
4. Стандартные образцы – Поверочные газовые смеси ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). Диапазоны молярной доли компонентов ГГП в таблице 1

Таблица 1

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Расширенная неопределенность $U_C(x)$, %, при коэффициенте охвата k = 2
Смесь № 1		
Метан (CH_4)	98,7 – 99,6	$-0{,}0093 \cdot x + 0{,}939$
Этан (C_2H_6)	0,02 – 0,08	$0{,}02 \cdot x + 0{,}00008$
Пропан (C_3H_8)	0,01 – 0,04	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изобутан (и-C_4H_{10})	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан (н-C_4H_{10})	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изопентан (и-C_5H_{12})	0,005 –0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан (н-C_5H_{12})	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Неопентан (нео-C_5H_{12})	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Гексаны (C_6H_{14}) / $C_{6+высшие}$ [1)]	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода (CO_2)	0,005 – 0,015	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Азот (N_2) / O_2+N_2(суммарно)	0,25 – 0,75	$0{,}02 \cdot x + 0{,}0004$
Смесь № 2		
Метан (CH_4)	49-74	$-0{,}0093 \cdot x + 0{,}939$
Этан (C_2H_6)	10,0 – 15,0	$0{,}02 \cdot x + 0{,}00008$
Пропан (C_3H_8)	3,0 – 6,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изобутан (и-C_4H_{10})	2,0 – 4,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан (н-C_4H_{10})	2,0 – 4,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изопентан (и-C_5H_{12})	0,4 – 2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан (н-C_5H_{12})	0,4 – 2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Неопентан (нео-C_5H_{12})	0,03 – 0,05	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Гексаны (C_6H_{14}) / $C_{6+высшие}$ [1)]	0,4 – 1,5	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода (CO_2)	2,0 – 4,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Азот (N_2) / O_2+N_2(суммарно)	5,0 – 10,0	$0{,}02 \cdot x + 0{,}0004$
[1)] Содержание метана в ГСО определяется как разность между 100 % и суммой молярных долей указанных компонентов.		

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

Допускается проведение поверки по одной (или нескольким) ГСО-ИПГ, в т.ч. поверочному магистральному газу ГСО 9307-2009 (ПГМ-6) с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - 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;
при относительной влажности воздуха (без конденсации влаги)	до 80 %;
напряжение питания	(220^{+22}_{-33}) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.

3.3 Механические воздействия, наличие пыли, агрессивных примесей, внешние электрические и магнитные поля (кроме земного) и отклонения от рабочего положения не допускаются.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- 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;
- 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 и «Правилам безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы» (ПБ12-609-03), утвержденным постановлением № 40 ГТН РФ от 27.05.2003;
- 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, 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;
- Выдержать хроматограф и баллоны с ГСО-ИПГ при температуре поверки не менее 24 ч;
- Подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- Обеспечить условия проведения поверки согласно разделу 3 настоящей методики;
- 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 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 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

6.1.1 При внешнем осмотре должно быть установлено:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на метрологические характеристики хроматографа;
- наличие маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- правильность установки прибора;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте.

Считается, что хроматограф выдержал внешний осмотр, если он соответствуют перечисленным выше требованиям.

6.2 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

6.2.1 Определение следует проводить с использованием поверочной газовой смеси № 2. Допускается использование поверочной газовой смеси со значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе.

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- метан – диоксид углерода (канал №1);
- азот – метан (канал №1);
- н-бутан – неопентан (канал №2).

6.2.2 На вход хроматографа подают смесь № 2 и продувают линию подачи газа в течение 20 мин со скоростью не менее 20 $см^3$/мин. Запускают пробу и регистрируют хроматограмму поверочной смеси.

Разрешение двух соседних пиков компонентов вычисляют по формуле:

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

где: t_y^A, t_y^B – времена удерживания компонентов А и В, разрешение R_{AB} которых определяется, с;

$\lambda_{0.5A}$, $\lambda_{0\,5B}$ – значения ширины пиков А и В на половине высоты, с.

При первичной поверке (или внедрении методики измерений) устанавливают фактические значения разрешения R_{AB} для конкретных условий хроматографического анализа, которые при периодических поверках используют в качестве нормированного значения.

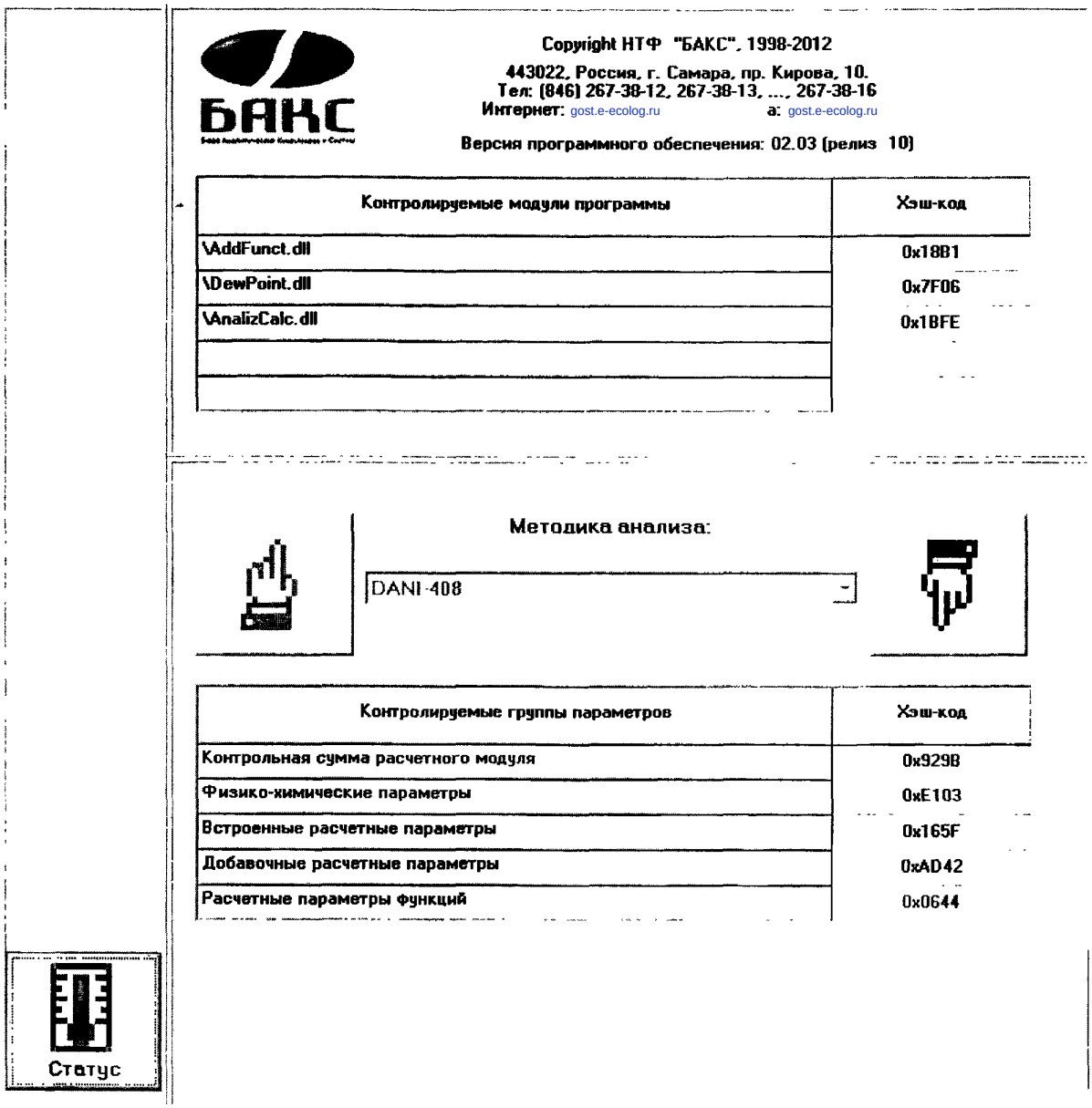
При периодической поверке считают, что хроматограф выдержал поверку, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП отличается от нормированного не более чем на 10 %:

6.3 Определение соответствия программного обеспечения

6.3.1 Определение номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Номер версии и CRC-коды можно узнать с помощью экранной формы «Информация о ПО». Открытие этой экранной формы осуществляют из основного рабочего окна программы с помощью кнопки «Инфо». В верхней части диалогового окна «Информация о ПО» (см. рис.1) отображается версия программного обеспечения, а также информация о компании-изготовителе. Верхняя таблица отображает перечень контролируемых динамических библиотек и их контрольные суммы. В нижней таблице приведен перечень CRC-кодов контролируемых блоков настроек для выбранной методики анализа (аналитической задачи). В первой строке нижней таблицы указана контрольная сумма метрологически значимой части ПО, ниже указан полный набор CRC-кодов подтверждающих постоянство значения контрольной суммы расчетного модуля.

Рисунок 1. Вид диалога «Информация о ПО»



Считают, что хроматограф выдержал поверку по п.6.3, если в нижней таблице приведенный перечень CRC-кодов контролируемых блоков настроек для выбранной методики анализа (аналитической задачи) соответствует номерам (цифрам), указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа.

6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

6.4.1 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 ГГП в таблице 1.

Примечание. Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП, в случае, если значение молярных долей компонентов в анализируемом потоке газа не отличается от среднегодового значения более чем на значения, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси и в пробе, %, 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
Св. 50 до 100 включ.	±3

6.4.2 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь и продувают линию подачи газа в течение 20 мин со скоростью не менее 20 $см^3$/мин. Запускают поверочную газовую смесь №1 и регистрируют хроматограмму. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

6.4.3 Операцию по п. 6.4.2 повторяют с поверочной газовой смесью №2.

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

$$\Delta_j = x_{jд} - x_j \qquad (2)$$

где: $x_{jд}$ – действительное значение молярной доли j-го компонента, указанное в паспорте на ГСО-ПГС, %

x_j – измеренное значение молярной доли j-го компонента, %.

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_j, рассчитанное по формуле (2).

Считают, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 3.

Таблица 3

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности ± Δ, % *
Этан (C_2H_6)	0,04 x + 0,00026
Пропан (C_3H_8)	0,06·x + 0,00024
Изобутан (и-C_4H_{10})	0,06·x + 0,00024
н-Бутан (н-C_4H_{10})	0,06·x + 0,00024
Изопентан (и-C_5H_{12})	0,06·x + 0,00024
н-Пентан (н-C_5H_{12})	0,06·x + 0,00024
Неопентан (нео-C_5H_{12})	0,06·x + 0,00024
Гексаны (C_6H_{14}) / $C_{6+высшие}$ [1)]	0,06·x + 0,00024
Диоксид углерода (CO_2)	0,06·x + 0,0012
Азот (N_2) / O_2+N_2(суммарно)	0,04·x + 0,0013

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

[1)] Суммарное значение молярной доли углеводородов $C_{6+высшие}$ не должно превышать 1,5%;

x – измеренное значение молярной доли компонента ГГП.

6.5 Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний

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

6.5.2 Определение времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний проводят с использованием поверочных газовых смесей указанных в таблице 1.

Примечание - Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к содержанию молярной доли компонентов в анализируемом ГГП, в случае, если значение молярных долей компонентов в анализируемом потоке газа не отличается от среднегодового значения более чем на значения, приведенные в таблице 2.

6.5.3 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и проводят измерения в соответствии с п. 6.4 данной методики. Смесь вводят в хроматограф не менее 2 раз.

Спустя 23 ч (за 1 ч до завершения межградуировочного интервала) подать смесь на вход хроматографа и зарегистрировать две последовательные хроматограммы. Зафиксировать измеренные значения молярной доли, рассчитать абсолютную погрешность по формуле (2) для обоих измерений. За абсолютную погрешность хроматографа принимается максимальное по модулю значение Δ_{j}, рассчитанное по формуле (2).

6.5.3 Считается, что хроматограф выдержал поверку по п.6.5, если для каждого *j*-го компонента поверочной смеси полученные значения абсолютной погрешности не превышают пределов, вычисляемых по формулам таблицы 3.

Примечание - При определении времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний возможно использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений по пункту 6.4 данной методики.

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 ПР 50.2.006-94.

7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение установленной формы согласно ПР 50.2.006-94 с указанием причин непригодности.

Приложение А

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Хроматограф газовый промышленный специализированный МАГ модель КС 50.310-000

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 определения степени газохроматографического разделения компонентов ГГП

2.1 при первичной поверке:

Разделяемые компоненты	Номер баллона	$t_y^{\grave{A}}$	$t_y^{\hat{A}}$	$\lambda_{0\,5A}$	$\lambda_{0\,5B}$	Вычисленное разрешение R_{AB}
Азот-метан						
Метан-CO_2						
н-бутан-неопентан						

2.2 при периодической поверке:

Разделяемые компоненты	Номер баллона	Минимально допустимое разрешение R_{AB} установленное при первичной поверке	Вычисленное разрешение R_{AB}	Результат проверки
Азот-метан				
Метан-СО2				
н-бутан-неопентан				

3 Определение соответствия программного обеспечения _____

_____

4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

Компонент пробы	Номер баллона	Молярная доля компонента (паспортное значение), %	Предельно допустимое значение абсолютной погрешности ±Δ, %	Первый результат измерения, мол. доля, %	Второй результат измерения, мол. доля, %	Полученное значение абсолютной погрешности Δ, %
Метан						
Этан						
Пропан						
Н-бутан						
Изобутан						
Н-пентан						
Изопентан						
Нео-пентан						
Гексаны						
Азот+кислород						
Углекислый газ						
Метан						
Этан						
Пропан						
Н-бутан						
Изобутан						
Н-пентан						
Изопентан						
Нео-пентан						
Гексаны						
Азот+кислород						
Углекислый газ						

5 Проверка времени непрерывной работы хроматографа без корректировки показаний.

Компонент пробы	Номер баллона	Молярная доля компонента (паспортное значение), %	Предельно допустимое значение абсолютной погрешности ±Δ, %	Первый результат измерения, мол. доля, %	Второй результат измерения, мол. доля, %	Полученное значение абсолютной погрешности Δ, %
ГСО						
Метан						
Этан						
Пропан						
Н-бутан						
Изобутан						
Н-пентан						
Изопентан						
Нео-пентан						
Гексаны						
Азот+кислород						
Углекислый газ						

Заключение

_____

_____

Поверитель: должность, ФИО

_____

(подпись)

gost.e-ecolog.ru