ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.925— 2016

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДОРОДА, АЗОТА, КИСЛОРОДА, ОКСИДА УГЛЕРОДА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, МЕТАНА, ПРОПАНА, ГЕКСАНА

Методика определения метрологических характеристик

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ВНЕСЕН Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, Техническим комитетом по стандартизации ТК 206 «Эталоны и поверочные схемы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 сентября 2016 г. № 1015-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Стандартные образцы состава газовых смесей 2
4 Показатели точности 2
5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы 3
6 Методы измерений 6
7 Требования безопасности 6
8 Требования к квалификации оператора 6
9 Условия проведения измерений 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
11 Выполнение измерений 9
12 Оформление результатов измерений 10
13 Контроль качества измерений 11
Библиография 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДОРОДА, АЗОТА, КИСЛОРОДА, ОКСИДА УГЛЕРОДА, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, МЕТАНА, ПРОПАНА, ГЕКСАНА

Методика определения метрологических характеристик

State system for ensuring the uniformity of measurements.
Certified reference materials of gas mixtures with Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, Carbon Oxide, Carbon Dioxide, Methane, Propane, Hexane.
Procedure of determining the metrological characteristics

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на стандартные образцы состава двухкомпонентных и многокомпонентных газовых смесей в баллонах под давлением на основе водорода, азота, кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, пропана, гексана 1-го и 2-го разрядов (далее — стандартные образцы) и устанавливает методику определения метрологических характеристик (далее — аттестации) с помощью комплексов аппаратуры, являющихся рабочими эталонами 1-го разряда в соответствии с ГОСТ 8.578.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.578 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ ISO Guide 34—2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

ГОСТ ИСО/МЭК 17025 Межгосударственный стандарт. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 26703 Межгосударственный стандарт. Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ Р 8.776 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с указанием всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Стандартные образцы состава газовых смесей

В соответствии с Федеральным законом [1] и ГОСТ 8.578 государственный первичный эталон единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154—2011 (далее — ГЭТ 154) осуществляет передачу единицы молярной (объемной) доли компонентов стандартным образцам 1-го и 2-го разряда с помощью стандартных образцов — эталонов сравнения. Аттестация стандартных образцов проводится на рабочих эталонах 1-го разряда (далее — рабочие эталоны), являющихся комплексами аналитической аппаратуры и функционирующих на предприятиях — изготовителях стандартных образцов. Рабочие эталоны должны быть утверждены[1)] в соответствии с Постановлением [2].

К выпуску допускают стандартные образцы[2)], тип которых утвержден Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (стандартные образцы утвержденного типа).

Прослеживаемость стандартных образцов должна быть подтверждена документально результатами их испытаний и действующими свидетельствами о поверке на рабочие эталоны, на которых осуществляется аттестация стандартных образцов. Обязательным приложением к свидетельству о поверке является перечень стандартных образцов, выпускаемых на рабочем эталоне, который прослеживается к ГЭТ 154.

Стандартные образцы предназначены:

- для градуировки, калибровки, поверки и испытаний средств измерений (термины и соответствующие определения установлены в [3]),
- аттестации и контроля показателей точности методик (методов) измерений.

Основные метрологические и технические требования к стандартным образцам изложены в ГОСТ Р 8.776, порядок их разработки — в ГОСТ 8.315, порядок проведения испытаний — в [4], порядок утверждения — в [5].

Общие требования к компетентности предприятий — изготовителей стандартных образцов изложены в ГОСТ ISO Guide 34 и ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Выпуск стандартных образцов осуществляется в соответствии с техническими условиями [6] или техническими условиями, разработанными предприятием — изготовителем стандартных образцов и согласованными с предприятием—держателем ГЭТ 154, а также технологическим регламентом предприятия-изготовителя.

Газовые смеси — стандартные образцы могут быть двухкомпонентными или многокомпонентными на основе водорода, азота, кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, пропана, гексана (определяемые компоненты), при этом фоновым компонентом является азот, воздух, метан, кислород, диоксид углерода, гелий или аргон.

4 Показатели точности

Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов 1-го и 2-го разрядов представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов 1-го и 2-го разрядов

Диапазон значений объемной доли[1)] определяемых компонентов, %	Стандартные образцы 1-го разряда		Стандартные образцы 2-го разряда	
	Допускаемое относительное отклонение, ± Д, не более, %	Доверительные границы относительной погрешности[2)], Δ_0^{CO}, %, при доверительной вероятности $P = 0,95$	Допускаемое относительное отклонение, ± Д, не более, %	Доверительные границы относительной погрешности[2)], Δ_0^{CO}, %, при доверительной вероятности $P = 0,95$
$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	20	5 — 4	20	10 — 8
$1 \cdot 10^{-3}$ — 0,1	10	4 — 2,5	10	8 — 5

[1)] Рекомендации по проведению первичной и периодической аттестации и подготовке к утверждению эталонов единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, утверждены приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 января 2014 г. № 36.

[2)] В том числе стандартные образцы, признанные Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (МСО), а также стандартные образцы Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (СО КООМЕТ).

Окончание таблицы 1

Диапазон значений объемной доли[1] определяемых компонентов, %	Стандартные образцы 1-го разряда		Стандартные образцы 2-го разряда	
	Допускаемое относительное отклонение, ± Д, не более, %	Доверительные границы относительной погрешности[2], Δ_0^{CO}, %, при доверительной вероятности P = 0,95	Допускаемое относительное отклонение, ± Д, не более, %	Доверительные границы относительной погрешности[2], Δ_0^{CO}, %, при доверительной вероятности P = 0,95
0,1 — 0,5	5	2,5 — 1,5	7	5 — 3
0,5 — 10	5	1,5 — 1	7	3 — 2
10 — 20	5	1 — 0,6	5	2 — 1,2
20 — 50	4	0,6 — 0,4	5	1,2 — 0,8
50 — 70	3	0,4 — 0,2	5	0,8 — 0,4
70 — 97	2	0,2 — 0,1	3	0,4 — 0,2
97 — 99,5	От минус 1 до 0,5	0,1 — 0,05	От минус 2 до 0,5	0,2 — 0,1

[1] При необходимости пересчет значений объемной доли определяемых компонентов в молярную долю или массовую концентрацию осуществляется в соответствии с [7].

[2] Доверительные границы относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95 соответствуют относительной расширенной неопределенности U_0^{CO} при коэффициенте охвата k = 2.

В соответствии с ГОСТ Р 8.776 запрещается изготавливать газовые смеси со взрывопожароопасными значениями содержания определяемых компонентов и с сочетанием компонентов, способных вступать друг с другом в химические реакции.

5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

5.1 Основные виды применяемых средств измерений

В составе рабочих эталонов для аттестации газовых смесей в зависимости от компонентного состава и диапазона значений объемной доли определяемых компонентов в основном применяют виды средств измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2 — Применяемые виды средств измерений и аттестуемые газовые смеси

Применяемые виды средств измерений	Диапазон значений объемной доли определяемых компонентов в стандартных образцах, %	Аттестуемые газовые смеси
Газовые хроматографы с детекторами: пламенно-ионизационным (ПИД) с метанатором, детектором по теплопроводности (ДТП), гелиевым ионизационным или пульсирующим разрядным (ГИД или ПРД), термохимическим (ДТХ) и др.	От $1 \cdot 10^{-4}$ до 99,5	Двухкомпонентные и многокомпонентные газовые смеси на основе H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, C_3H_8, C_6H_{14}
Газоанализаторы, основанные на методе абсорбционной спектроскопии в инфракрасной области спектра: - оптико-акустические газоанализаторы; - газоанализаторы с узкополосными интерференционными фильтрами, узкополосными излучателями или приемниками	От $1 \cdot 10^{-4}$ до 99,5	Двухкомпонентные и многокомпонентные газовые смеси на основе CO, CO_2, CH_4, C_3H_8, C_6H_{14}
ИК фурье-спектрометры	От $1 \cdot 10^{-3}$ до 99,5	Двухкомпонентные и многокомпонентные газовые смеси на основе CO, CO_2, CH_4, C_3H_8, C_6H_{14}

Окончание таблицы 2

Применяемые виды средств измерений	Диапазон значений объемной доли определяемых компонентов в стандартных образцах, %	Аттестуемые газовые смеси
Газоанализаторы, основанные на парамагнитном методе	От 0,1 до 99,5	Двухкомпонентные и многокомпонентные газовые смеси на основе O_2
Газоанализаторы, основанные на термокондуктометрическом методе	От 1 до 99,5	Двухкомпонентные и многокомпонентные газовые смеси на основе H_2

5.2 Общие требования к применяемым средствам измерений

5.2.1 Газовые хроматографы

Хроматографические измерения выполняют при условиях в соответствии с ГОСТ 26703.

Газовые хроматографы и хромато-масс-спектрометры выбирают из условия: соотношение регистрируемого выходного сигнала компонента и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующей времени выхода компонента, должно быть не менее 10. Для значений объемной доли определяемого компонента менее 0,001 % допускается проводить измерения при соотношении не менее пяти.

Для многокомпонентных газовых смесей или двухкомпонентных газовых смесей с близкими временами удерживания определяемого и фонового компонентов рассчитывают разделение R_{AB} для двух соседних пиков по формуле

$$R_{AB} = 2\frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где τ_A и τ_B — значения времени удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

λ_A и λ_B — значения ширины пиков А и В в основании, с.

Разделение для двух соседних пиков считают приемлемым, если:

- для капиллярных колонок $R_{AB} \geq 1{,}0$;
- для насадочных колонок $R_{AB} \geq 0{,}8$.

5.2.2 Газоанализаторы

Относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичных измерений при выполнении пяти независимых измерений должно составлять не более 0,4 от доверительных границ относительной погрешности стандартного образца $\pm \Delta_0^{CO}$ (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$).

Соотношение регистрируемого выходного сигнала компонента и сигнала шума нулевой линии должно быть не менее трех.

5.2.3 ИК фурье-спектрометры

Отношение сигнал/шум должно составлять не менее 1000.

Спектральное разрешение должно быть не менее 4 $см^{-1}$.

Аттестацию стандартных образцов с содержанием определяемого компонента менее 0,1 % проводят с использованием многоходовой кюветы с длиной оптического пути не менее 4 м.

5.2.4 Газовые хроматографы, газоанализаторы и фурье-спектрометры (далее — анализаторы) должны быть оснащены внешним или встроенным блоком обработки и хранения измерительной информации.

5.3 Средства градуировки

5.3.1 Средствами градуировки анализаторов являются градуировочные газовые смеси:

- стандартные образцы — эталоны сравнения по ГОСТ 8.578 — двухкомпонентные или многокомпонентные газовые смеси на основе водорода, азота, кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, пропана, гексана, аттестованные на аппаратуре ГЭТ 154 (далее — эталоны сравнения);
- стандартные образцы 0-го разряда по ГОСТ 8.578 — двухкомпонентные или многокомпонентные газовые смеси на основе водорода, азота, кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, пропана, гексана, аттестованные на аппаратуре вторичных эталонов, функционирующих на предприятиях — изготовителях стандартных образцов 0-го разряда.

5.3.2 В соответствии с ГОСТ 8.578 при выборе градуировочных газовых смесей должно быть обеспечено выполнение условия (2)

$$\Delta_0^{ГГС} \le 0{,}5\Delta_0^{СО}, \quad (2)$$

где $\Delta_0^{ГГС}$ и $\Delta_0^{СО}$ — доверительные границы относительной погрешности измерений (P = 0,95) содержания определяемого компонента, %, в градуировочной газовой смеси и аттестуемом стандартном образце соответственно.

Примечание — $\Delta_0^{ГГС}$ и $\Delta_0^{СО}$ соответствуют относительной расширенной неопределенности $U_0^{ГГС}$ и $U_0^{СО}$ при k = 2.

5.4 Вспомогательные устройства и материалы

5.4.1 Вспомогательные устройства и материалы, применяемые при проведении аттестации стандартных образов, приведены в технической документации на соответствующий рабочий эталон.

5.4.2 Требования к газу-носителю для хроматографов

В качестве газа-носителя для хроматографов могут использоваться следующие чистые газы:

- гелий с чистотой не хуже 99,9999 % с очистителем геттерного типа для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента до 0,0005 %;
- гелий с чистотой не хуже 99,9999 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,0005 % до 0,01 %;
- гелий с чистотой не хуже 99,999 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,01 % до 0,1 %;
- гелий с чистотой не хуже 99,995 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,1 %;
- аргон с чистотой не хуже 99,998 % с очистителем геттерного типа для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента до 0,02 %;
- аргон с чистотой не хуже 99,998 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,02 %;
- азот с чистотой не хуже 99,9995 % с очистителем геттерного типа для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента до 0,0005 %;
- азот с чистотой не хуже 99,9995 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,0005 % до 0,01 %;
- азот с чистотой не хуже 99,999 % для аттестации газовых смесей с объемной долей определяемого компонента от 0,01 %.

5.4.3 Требования к нулевому газу для газоанализаторов

В качестве нулевого газа используется тот же газ, что и фоновый компонент аттестуемой газовой смеси.

Чистый газ — азот с чистотой не хуже 99,999 % используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе CO_2 или H_2 со значением объемной доли от 0,08 %;
- на основе O_2, CH_4, C_3H_8 или C_6H_{14} со значением объемной доли от 0,2 %;
- на основе CO со значением объемной доли от 0,03 %.

Чистый газ — азот с чистотой не хуже 99,9999 % используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе CO или H_2 со значением объемной доли от 0,0005 %;
- на основе O_2 со значением объемной доли от 0,02 %;
- на основе CO_2 или CH_4 со значением объемной доли от 0,01 %;
- на основе C_3H_8 или C_6H_{14} во всем диапазоне измерений.

Чистый газ — аргон с чистотой не хуже 99,998 % используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе O_2 или H_2 со значением объемной доли от 0,08 %;
- на основе CH_4 со значением объемной доли от 0,03 %;
- на основе CO_2 со значением объемной доли от 0,005 %;
- на основе CO, C_3H_8 или C_6H_{14} во всем диапазоне измерений.

Чистый газ — гелий с чистотой не хуже 99,999 % используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе CO или CO_2 со значением объемной доли от 0,03 %;
- на основе CH_4 со значением объемной доли от 0,01 %;
- на основе CO_2 со значением объемной доли от 0,005 %;
- на основе H_2, C_3H_8 или C_6H_{14} во всем диапазоне измерений.

Чистый газ — гелий с чистотой не хуже 99,9999 % используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе CO или CO_2 со значением объемной доли от 0,003 %;
- на основе CH_4 со значением объемной доли от 0,01 %;
- на основе CO_2 со значением объемной доли от 0,005 %;
- на основе H_2, C_3H_8 или C_6H_{14} во всем диапазоне измерений.

Воздух сжатый марки А по техническим условиям [8][1)] используется при аттестации следующих газовых смесей:

- на основе CO_2 со значением объемной доли от 0,2 %;
- на основе CO со значением объемной доли от 0,015 %;
- на основе CH_4, C_3H_8 или C_6H_{14} со значением объемной доли от 0,004 %;
- на основе O_2 или H_2, во всем диапазоне измерений.

В остальных случаях в качестве нулевого газа используют эталоны сравнения — чистые газы (в соответствии с фоновым компонентом аттестуемой смеси) с аттестованными значениями встречных примесей, при этом содержание встречной примеси в нулевом газе должно составлять не более 10 % от содержания определяемого компонента в аттестуемой газовой смеси. При расчете значения объемной доли определяемого компонента в аттестуемой газовой смеси необходимо учитывать значение объемной доли встречной примеси в нулевом газе из паспорта на эталон сравнения.

6 Методы измерений

При определении метрологических характеристик (аттестации) стандартных образцов используют методы измерений, основанные на многоточечной и одноточечной градуировке.

7 Требования безопасности

7.1 К работе на измерительной аппаратуре допускают лиц, ознакомленных с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководств по эксплуатации.

7.2 При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением должны быть соблюдены правила [9].

7.3 Предельно допустимые концентрации компонентов в воздухе рабочей зоны должны соответствовать требованиям гигиенических нормативов [10].

7.4 Общие правила по электро-, взрыво- и пожарной безопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия газовых смесей, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

7.5 Вентиляционная система помещения должна обеспечивать многократный обмен воздуха в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц:

- имеющих высшее техническое образование или среднее техническое образование с опытом работы не менее 3 лет,
- владеющих газоаналитической техникой и процедурами обработки результатов,
- ознакомившихся с эксплуатационной документацией на применяемые средства измерений, а также с настоящим стандартом,
- прошедших обучение на рабочем месте и имеющие опыт работы на установке не менее 6 месяцев,
- имеющих допуск ответственного за содержание и применение рабочего эталона.

[1)] Допускается использовать сжатый воздух, выпускаемый по другим техническим условиям, с характеристиками не хуже указанных в [8] для марки А.

9 Условия проведения измерений

9.1 При выполнении газоаналитических измерений соблюдают следующие условия:
- температура окружающей среды ..... от 288 К до 298 К (от 15 °С до 25 °С);
- относительная влажность воздуха при температуре 25 °С..... не более 80 %;
- атмосферное давление ..... от 84,0 кПа до 106,7 кП (от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- напряжение переменного тока ..... 230 ± 5 % В;
- частота переменного тока ..... (50±1) Гц.

9.2 Средства измерений применяют в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности их применения.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Общая подготовка

10.1.1 Перед выполнением измерений проводят подготовку комплекса аппаратуры, входящего в состав рабочего эталона, в соответствии с правилами содержания и применения.

10.1.2 Подключение элементов газовой системы и другие работы по подготовке анализаторов к изменениям проводят согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов.

10.1.3 Проверяют наличие действующего свидетельства о поверке на рабочий эталон, у градуировочных газовых смесей — действующих паспортов.

10.1.4 Перед проведением измерений баллоны с градуировочными и аттестуемыми газовыми смесями выдерживают в помещении, в котором проводят измерения, не менее 12 ч.

10.2 Построение многоточечной градуировочной характеристики

10.2.1 Градуировочную характеристику для каждого определяемого компонента газовой смеси в каждом диапазоне измерений строят по градуировочным газовым смесям (далее — ГГС) со статусом в соответствии с 5.3.1 на основе того же определяемого компонента.

При построении градуировочной характеристики, используемой при аттестации многокомпонентной газовой смеси, допускается использовать двухкомпонентные ГГС, если установлено отсутствие влияния остальных компонентов многокомпонентной смеси. Допускается использовать ГГС с фоновым компонентом, отличным от фонового компонента в аттестуемой газовой смеси (далее — АГС), если установлено отсутствие влияния при использовании другого фонового компонента.

Количество ГГС зависит от вида градуировочной характеристики. Для линейной зависимости количество ГГС должно быть не менее трех, для квадратичной зависимости — не менее пяти. В качестве ГГС может выступать нулевой газ.

ГГС выбирают со значениями содержания определяемого компонента, обеспечивающими равномерное распределение в диапазоне измерений.

10.2.2 Каждую ГГС подают на анализатор не менее пяти раз, соблюдая одинаковые условия при подаче всех смесей.

Регистрируют значения сигнала $A_i^{ГГС}$ для каждого определяемого компонента.

При наличии монотонного возрастания или убывания значений сигнала $A_i^{ГГС}$ проводят дополнительные измерения до получения серии из пяти измерений со случайным разбросом данных.

Рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение значений сигнала $S^{ГГС}$ по формуле

$$S^{ГГС} = \frac{1}{\overline{A}^{ГГС}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(A_i^{ГГС} - \overline{A}^{ГГС} \right)^2}{n-1}} 100, \quad (3)$$

где $\overline{A}^{ГГС}$ — среднее значение сигнала, вычисляемое по формуле

$$\overline{A}^{ГГС} = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i^{ГГС}}{n}, \quad (4)$$

где $i = 1, 2, 3, \ldots n$;

n — число измерений.

Полученные значения $S^{ГГС}$ для каждой ГГС должны удовлетворять условию (5)

$$S^{ГГС} \le 0{,}4\Delta_0^{СО}. \quad (5)$$

При необходимости при проведении градуировки регистрируют температуру и давление окружающего воздуха.

10.2.3 С помощью встроенного или внешнего программного обеспечения выполняют построение градуировочной характеристики методом наименьших квадратов, определяют коэффициенты регрессии.

10.2.4 Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят путем сравнения значения содержания компонента в каждой градуировочной смеси $\hat{x}$, определенного по градуировочной характеристике, со значением содержания $x^{пасп}$, указанным в паспорте на градуировочную смесь.

Результат контроля приемлемости градуировочной характеристики признают удовлетворительным, если для каждой из градуировочных смесей выполнено условие

$$\frac{\left|x^{пасп} - \hat{x}\right|}{x^{пасп}} 100 \le \Delta_0^{ГГС}. \quad (6)$$

В случае выполнения условия (6) градуировочную характеристику фиксируют и используют для проведения аттестации.

В случае, если условие (6) не выполняется для какой-либо из ГГС, построение градуировочной характеристики проводят повторно.

10.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.3.1 В случае, если градуировочная характеристика была построена ранее, в день выполнения измерений необходимо осуществить контроль стабильности градуировки с помощью контрольных газовых смесей, имеющих статус, аналогичный статусу ГГС по 5.3.1.

10.3.2 В зависимости от вида градуировочной характеристики определяют количество ГГС для контроля стабильности:

- для линейной зависимости вида $y = ax$ — одна контрольная смесь с содержанием определяемого компонента 50 % — 70 % верхней границы диапазона измерений,
- линейной зависимости вида $y = ax + b$ — две смеси с содержанием определяемого компонента 10 % — 30 % и 70 % — 90 % верхней границы диапазона измерений,
- квадратичной зависимости — три смеси с содержанием определяемого компонента 10 % — 20 %, 40 % — 60 % и 80 % — 90 % верхней границы диапазона измерений.

Для всех видов зависимостей допускается использовать для контроля стабильности градуировки одну контрольную смесь, если значение объемной доли определяемого компонента в контрольной ГГС отличается от значения объемной доли в АГС не более чем на 20 %.

10.3.3 Контрольную газовую смесь запускают в анализатор не менее трех раз, проводят проверку приемлемости полученных значений сигнала в соответствии с 10.2.2.

10.3.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят путем сравнения значения содержания компонента в контрольной ГГС $\hat{x}$, определенного по градуировочной характеристике, со значением содержания $x^{пасп}$, указанным в паспорте на ГГС.

Результат контроля стабильности градуировочной характеристики признают удовлетворительным, если для каждой из контрольных ГГС выполнено условие

$$\frac{\left|x^{пасп} - \hat{x}\right|}{x^{пасп}} 100 \le 0{,}65\Delta_0^{СО}, \quad (7)$$

где $\Delta_0^{СО}$ — доверительные границы относительной погрешности результата измерений содержания определяемого компонента из описания типа на стандартный образец при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

В случае, если условие (7) не выполняется, построение градуировочной характеристики проводят повторно.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений с использованием многоточечной градуировки

11.1.1 В случае построения градуировочной характеристики непосредственно перед анализом приступают к аттестации газовой смеси без выполнения операций по 10.3.

11.1.2 Запускают АГС в анализатор три раза, при этом соблюдают те же условия выполнения измерений, что и при градуировке.

При необходимости регистрируют температуру и давление окружающего воздуха.

По градуировочной характеристике находят значения содержания определяемого компонента $x_i^{АГС}$.

11.1.3 Приемлемость результата измерений объемной доли компонента проверяют по формуле

$$\frac{(x_{max}^{АГС} - x_{min}^{АГС})}{\bar{x}^{АГС}} 100 \le 1{,}3\Delta_0^{CO}, \quad (8)$$

где x_{max}, x_{min} и $\bar{x}$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения объемной доли определяемого компонента, %.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива по размаху, продолжают измерения объемной доли компонента и оценивают размах по трем другим последовательно полученным результатам измерений. В случае, если не получено удовлетворительное значение размаха результатов измерения объемной доли компонента, работу по аттестации смеси прекращают. Газовую смесь признают нестабильной и бракуют.

11.1.4 В случае выполнения условия (8) корректируют результат измерения $\bar{x}$, учитывая значение содержания встречной примеси в нулевом газе из паспорта на нулевой газ, если это требуется (см. 5.4.3).

11.1.5 За результат измерений объемной доли компонента принимают значение $x^{АГС}$, %, рассчитанное по формуле

$$x^{АГС} = \bar{x}f, \quad (9)$$

где f — поправка на приведение дозируемого объема при измерении к условиям градуировки

$$f = \frac{P_{гр}T_{изм}}{P_{изм}T_{гр}}, \quad (10)$$

где $P_{гр}$, $T_{гр}$ — атмосферное давление, кПа, и температура в помещении, К, при градуировке;

$P_{изм}$, $T_{изм}$ — атмосферное давление, кПа, и температура в помещении, К, при выполнении измерений.

Поправку f принимают равной 1, если влияние температуры и давления окружающей среды отсутствует.

11.1.6 Проводят проверку допускаемого отклонения полученного значения $x^{АГС}$ от номинального значения АГС

$$x_{ном}^{АГС} - Д \le x^{АГС} \le x_{ном}^{АГС} + Д,$$

где $x_{ном}^{АГС}$ — номинальное значение объемной доли определяемого компонента в аттестуемом стандартном образце;

Д — предел допускаемого отклонения аттестуемого стандартного образца, указанный в описании типа на стандартный образец.

При невыполнении данного условия газовая смесь бракуется.

11.2 Выполнение измерений методом одноточечной градуировки

11.2.1 Измерение методом одноточечной градуировки осуществляют без предварительного построения градуировочной характеристики. В качестве ГГС выступают смеси, имеющие статус в соответствии с 5.3.1. При этом допускаемое относительное отклонение содержания компонента ГГС от АГС не должно превышать 5 %.

Примечание — Допускается применение ГГС с относительным отклонением содержания компонента от АГС до 10 % в случаях, когда имеются дополнительные данные по исследованию линейности в рассматриваемом диапазоне измерений.

11.2.2 Последовательно подают на анализатор ГГС и АГС. Проводят не менее трех измерений. Выполняют операции по 10.2.2 для ГГС и АГС.

Полученные значения $S^{ГГС}$ и $S^{АГС}$ должны удовлетворять условиям (11) и (12):

$$S^{ГГС} \le 0{,}4\Delta_0^{CO}, \tag{11}$$

$$S^{АГС} \le 0{,}4\Delta_0^{CO}. \tag{12}$$

Вычисляют значение $x^{АГС}$ по формуле

$$x^{АГС} = \frac{\overline{A}^{АГС}}{\overline{A}^{ГГС}} x^{ГГС}. \tag{13}$$

11.2.3 Выполняют операции по 11.1.4—11.1.6.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения объемной доли определяемого компонента $x^{АГС}$ в аттестуемой газовой смеси представляют в виде

$$x^{АГС} \pm \Delta^{CO} \tag{14}$$

или

$$x^{АГС},\ U^{CO}, \tag{15}$$

где Δ^{CO} — доверительные границы абсолютной погрешности результата измерений содержания определяемого компонента из описания типа на стандартный образец при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ (соответствуют абсолютной расширенной неопределенности U^{CO} при коэффициенте охвата $k = 2$);

U^{CO} — абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ результата измерений содержания определяемого компонента из описания типа на стандартный образец.

12.2 Результат измерения объемной доли определяемого компонента округляют следующим образом. Округляют вычисленное значение абсолютной допускаемой погрешности (абсолютной расширенной неопределенности), при этом сохраняют:

- две значащие цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну значащую цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем значение объемной доли компонента округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение абсолютной допускаемой погрешности (абсолютной расширенной неопределенности).

12.3 Результаты измерений заносят в протокол, который в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025 должен содержать следующую информацию:

- номер протокола измерений;
- наименование и адрес организации, проводившей аттестацию стандартного образца;
- дату проведения измерений,
- наименование и регистрационный номер рабочего эталона, на котором проводилась аттестация;
- наименование оборудования, на котором проводилась аттестация;
- номер и метрологические характеристики ГГС, которые использовались при аттестации;
- результаты аттестации;
- дату и подпись ответственного за проведение измерений и ответственного за содержание и применение рабочего эталона.

13 Контроль качества измерений

Контроль правильности результатов измерений проводят в следующих случаях:

- после ремонта прибора;
- для хроматографов — после замены хроматографической колонки на новую или изменения параметров автоматического интегрирования;
- возникновение сомнений в правильности работы прибора.

Для проведения контроля используют газовые смеси — эталоны сравнения. Перечень эталонов сравнения (компонентный состав и количество) для проведения контроля правильности должен быть согласован с ученым — хранителем ГЭТ 154.

Примечание — Эталон сравнения, используемый в качестве контрольной газовой смеси, не должен являться ГГС.

Проводят измерение объемной доли определяемого компонента в контрольной газовой смеси в соответствии с разделом 11.

Отклонение значения объемной доли компонента R в контрольной газовой смеси рассчитывают по формуле

$$R = x^{изм} - x^{пасп}, \quad (16)$$

где $x^{изм}$ — измеренное значение объемной доли компонента;

$x^{пасп}$ — значение объемной доли компонента, приведенное в паспорте.

Результат контроля считают положительным, если соблюдается неравенство

$$R \le 0{,}85\,\Delta^{CO}, \quad (17)$$

где Δ^{CO} — доверительные границы абсолютной погрешности содержания определяемого компонента из описания типа на стандартный образец при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ (соответствуют абсолютной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$).

Библиография

[1]	Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»	
[2]	Постановление Правительства РФ от 23 сентября 2010 г. № 734	Об эталонах единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений
[3]	РМГ 29–2013	Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
[4]	Приказ Минпромторга РФ от 30 ноября 2009 г. № 1081	Об утверждении Порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, Порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, Порядка выдачи свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, установления и изменения срока действия указанных свидетельств и интервала между поверками средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения
[5]	Приказ Минпромторга от 25 июня 2013 г. № 970	Об утверждении Административного регламента по представлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений
[6]	ТУ 6-16-2956-92	Смеси газовые поверочные — стандартные образцы состава. Технические условия
[7]	ИСО 14912:2003 (Е)	Газовый анализ — Пересчет данных газовых смесей
[8]	ТУ 6-21-5-82	Газы поверочные нулевые. Воздух. Технические условия
[9]	Приказ Ростехнадзора от 25 марта 2014 г. № 116	Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением»
[10]	ГН 2.2.5.1313-03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

УДК 681.2.089:006.354 ОКС 17.02

Ключевые слова: методика аттестации, стандартные образцы состава газовых смесей

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 12.03.2019. Подписано в печать 19.03.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru