

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог

ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

В. А. Лапшинов

М.п. «19» сентября 2024 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные SFGC-3000G

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-437-2024

1. Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные SFGC-3000G (далее – хроматографы), предназначенные для измерений содержания органических и неорганических компонентов в газовых смесях, сжиженных углеводородных газах и жидкостях сложных смесей.

1.2 Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки хроматографа перед вводом в эксплуатацию и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.3 При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (далее - ГЭТ 154-2019), что выполняется путём реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов утверждённого типа, указанных в таблице В.2 Приложения В настоящей методики, прослеживаемых к ГЭТ 154-2019 согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений (далее - СИ) содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утверждённой Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020.

1.4 Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямые и косвенные измерения поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

1.5 На основании письменного заявления владельца хроматографа в свободной форме, допускается проведение периодической поверки отдельных детекторов, с указанием в сведениях о поверке информации об объёме проведенной поверки в свидетельстве о поверке (в случае его оформления) и в сведениях, направляемых в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

2. Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	7
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	8
2.1 Контроль условий поверки	да	да	8.1
2.2 Подготовка к поверке средства измерений	да	да	8.2
2.3 Опробование средства измерений	да	да	8.3
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	9
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
4.1 Определение предела детектирования	да	да	10.1
4.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика)	да	да	10.2
4.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы	да	да	10.3

3. Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

температура окружающей среды, °С
атмосферное давление, кПа
относительная влажность воздуха, %

от +15 до +25;
от 84 до 106;
от 20 до 80.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации хроматографа и имеющие навыки работы с хроматографом.

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

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

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

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средство измерений: - температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +15 °С до +25 °С с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ °С; - относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 % до 80 % с погрешностью ± 2 %.	Измеритель влажности и температуры ИВТМ-7, рег. № 71394-18
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Рабочие эталоны 2-го разряда – стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденной приказом Федерального агентства по	Государственные стандартные образцы (характеристики приведены в Приложении В)

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г.	
Вспомогательные средства: Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 (с изм.1,2,3), сорт 1; Гелий, Марка А, по ТУ 0271-135-31323949-2005; Хроматографическая насадочная колонка на Сферохром-2 (фр.0,16-0,25 или 0,23-0,315 мм) с 15 % гептадекана (или гексадекана); Ротаметр по ГОСТ 13045-81 типа РМА; Трубка фторопластовая по ТУ 6-05-2059-87; Вентиль точной регулировки с манометром.		
Примечание - Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования безопасности, приведенные в Руководстве по эксплуатации.

6.2 При проведении поверки хроматограф должен быть надежно заземлен.

6.3 При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением.

7. Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре проверяют:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на процесс поверки хроматографа;
- правильность установки хроматографа;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно эксплуатационной документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- возможность идентификации средства измерений по маркировке;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

7.2 Результат внешнего осмотра считается положительным, если хроматограф соответствует требованиям, перечисленным в п. 7.1. Если перечисленные требования не выполняются, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

8. Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Контроль условий поверки:

8.1.1 В помещении, где будет проходить поверка средств измерений, необходимо провести контроль условий окружающей среды – определить температуру, атмосферное давление и влажность окружающей среды.

8.1.2 Результаты контроля условий окружающей среды отображают в рабочих записях и в протоколе поверки.

8.2 Подготовка к поверке средства измерений

8.2.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции.

- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;

- убедиться, что хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации;
- убедиться, что выполнены мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- убедиться, что поверочные газовые смеси выдержаны при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

8.3 Опробование средства измерений

8.3.1 Включают хроматограф, дожидаются выхода на рабочий режим (все подключения и задание режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией). Условия режима хроматографирования при поверке приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

8.3.2 Проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут. Определяют уровень шума нулевого сигнала на зарегистрированной хроматограмме, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают. Принимают значение уровня шума равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

8.3.3 Результат опробования хроматографа считается положительным, если результат определения уровня шума нулевого сигнала не превышает значений, указанных в Таблице А.1 Приложения А, отсутствует информация о неисправностях и хроматограф вышел на рабочий режим. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия программного обеспечения (далее – ПО) выполняют следующие операции.

Для проверки идентификационных данных ПО хроматографа нажимают на верхней панели на значок . В открывшемся меню будут указаны идентификационные данные ПО.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование	Firmware
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	2.02.02
Цифровой идентификатор ПО	-

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО считается положительным, если номер версии ПО хроматографа не ниже указанного в таблице 3. Если это условие не выполняется, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10. Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.1 Определение предела детектирования

10.1.1 Проводят регистрацию нулевой линии в течение 10 минут. Определяют уровень шума нулевого сигнала на зарегистрированной хроматограмме, при этом единичные выбросы длительностью более 1 с не учитывают. Принимают значение уровня шума равным амплитуде (размаху) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд. Условия режима хроматографирования при поверке приведены в таблице Б.1 Приложения Б.

10.1.2 Для определения предела детектирования источника ГСО (в соответствии Таблицей В.1 Приложения В) подключают к хроматографу. При запуске хроматографа осуществляется автоматический отбор пробы. Регистрируют и обрабатывают хроматограммы при помощи ПО.

10.1.3 Определяют площадь пика контрольного вещества (далее — S), выраженную в соответствующих для каждого детектора единицах (мкВ·с, пА·с).

10.1.4 Пределы детектирования вычисляют по формулам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 - Формулы для вычисления предела детектирования

Тип детектора	Формула	Размерность	Номер формулы
ДТП, мДТП	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S \cdot Q}$	г/см ³	(1)
ПВД, ПФД	$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S}$	г/с	(2)

где C_{min} – предел детектирования г/см³ (г/с);

Δ_x - уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика), зафиксированный в п.п. 8.3.2, 10.1.1 мкВ (пА);

G - масса введенного контрольного вещества, г;

Q - объёмный расход газа-носителя, см³/с;

S - площадь пика, мкВ·с (пА·с).

10.1.5 Определение массы контрольного компонента.

Для детекторов ДТП, ПВД массу контрольного компонента определяют по формуле

(3):

$$G = V_r \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273) \cdot K_d} \quad (3)$$

Для детектора ПФД по формуле (4):

$$G = V_r \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_r}{R(t + 273) \cdot K_d} \cdot K_s, \quad (4)$$

где

G – масса контрольного компонента, г;

V_r – объём газовой пробы согласно эксплуатационной документации, см³;

P – атмосферное давление, Па;

M – молярная масса компонента, г/моль. Для сероводорода $M = 34,082$ г/моль;

C_r – молярная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \cdot 10^6$ Па·см³/(моль·К);

t – температура окружающей среды, °С;

K_s - коэффициент, учитывающий содержание серы в контрольном веществе, вычисляемый по формуле (5):

$$K_s = \frac{32,065 \cdot n_s}{M}, \quad (5)$$

где: 32,065 — относительная атомная масса серы, г/моль;

n_s — количество атомов серы в контрольном веществе;

M — молярная масса компонента, г/моль.

K_d - коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока), рассчитываемый по формуле (6):

$$K_d = 1 + \frac{V_c}{V_k} \quad (6)$$

где V_c – расход газа-носителя по линии сброса пробы, см³/мин;

V_k – расход газа-носителя через колонку, см³/мин.

В остальных случаях $K_d = 1$.

10.1.6 Результат определения предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования $S_{\min}$ для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика)

10.2.1 На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь. Делают не менее 5 (от 5 до 10) параллельных измерений. Продувают линию подачи пробы. Регистрируют хроматограммы.

10.2.2 Фиксируют площади пиков контрольного компонента (далее – S_i).

10.2.3 При этом недостоверные результаты измерений, которые оценивают как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения», п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.2.4 Рассчитывают относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала (по площади пика), S_s , в %, по формуле (7):

$$S_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

где S_i – площадь пика i -го измерения;

n – число полученных результатов измерений

$\bar{S}$ – среднеарифметическое значение площади пика, мкВ·с (пА·с).

10.2.5 Результат определения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) считается положительным, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

Примечание – Допускается определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (площади пика) совмещать с определением предела детектирования по п. 10.1.

10.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы

Внимание! Необходимо убедиться, что запаса газа-носителя будет достаточно для работы хроматографа в течение не менее 48 часов.

10.3.1 Определение изменения выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим.

10.3.2 После проведения операций по п. 10.2 через 48 ч работы хроматографа измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (по площади пика).

10.3.3 Рассчитывают относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы, в %, по формуле (8):

$$\delta = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (8)$$

где δ – относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов, %;
 $\bar{X}_i$ – среднее арифметическое значение параметров выходного сигнала через 48 часов;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала в начальный момент времени.

10.3.4 Результат определения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы считается положительным, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы для проверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1 Приложения А. В противном случае, хроматограф признают непригодным к применению.

11. Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений.

11.2 Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком, установленным действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

11.3 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений, заверяемой подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки.

11.4 По заявлению владельца хроматографа или лица, представившего его на поверку, отрицательные результаты поверки оформляют извещением о непригодности к применению средства измерений по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

Ведущий инженер по метрологии
ЛОЕИ ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»



Г.С. Володарская

Инженер по метрологии
ЛОЕИ ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»



О.Н. Бегутова

Приложение А
(обязательное)

Метрологические характеристики хроматографов

Таблица А.1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования (обнаружения), не более: – ДТП, г/см³ (пропан) – мДТП, г/см³ (пропан) – ПИД, г/с (пропан) – ПФД, г/с (сероводород)	$5 \cdot 10^{-9}$ $5 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-12}$ $3 \cdot 10^{-11}$
Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения (СКО) выходных сигналов (по площади пика), %: – ДТП, мДТП, ПИД – ПФД	1 2
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 ч непрерывной работы, % – ДТП, мДТП, ПИД – ПФД	± 2 ± 3
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более: – ДТП, мДТП, В – ПИД, А – ПФД, А	$2 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-12}$ $2 \cdot 10^{-11}$

Приложение Б
(обязательное)

Хроматографические условия для проведения поверки

Таблица Б.1 - Хроматографические условия для проведения поверки

Наименование характеристики	Значение			
	ДТП	мДТП	ПВД	ПФД
Температура термостата колонок, °C ¹⁾	70	70	160	160
Температура инжектора, °C ¹⁾	230	230	230	230
Температура детектора, °C ¹⁾	250	250	230	230
Газ-носитель	гелий	гелий	гелий	азот
Расход газа- носителя, мл/мин	30	30	12	12
Контрольный компонент	пропан	пропан	пропан	сероводород
Диапазон объемных долей контрольных компонентов для проведения поверки	от 1,0 % до 5,0 %	от 1,0 % до 5,0 %	от 1,0 % до 5,0 %	от 5 до 15 млн ⁻¹
Объем петли, см ³	0,5	0,5	0,5	0,25

¹⁾ Режим хроматографирования является рекомендуемым и при поверке температуру термостата, детектора и инжектора подбирают так, чтобы время выхода целевого пика не превышало 10-15 минут.

Примечание – Газ-носитель может быть гелий, азот, аргон или водород в зависимости от практики лаборатории, требований рабочих МВИ и инструкций на хроматографы

Приложение В
(обязательное)

Государственные стандартные образцы, используемые при поверке

Таблица В.1 – Поверочные газовые смеси, используемые при поверке

Детектор	Контрольное вещество	Диапазон объемных долей контрольных компонентов для проведения поверки	Относительная погрешность, %, не более
ДТП, мДТП, ПИД	Пропан	от 1,0 % до 5,0 %	5,0
ПФД	Сероводород	от 5 до 15 млн ⁻¹	10,0

Таблица В.2 – Стандартные образцы (газы), используемые при поверке

№ ГСО	Наименование	Контрольные вещества
10771-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	сероводород
10772-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан, сероводород
10773-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан
10539-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-0)	пропан, сероводород
10540-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1)	пропан, сероводород
10541-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2)	пропан, сероводород
10521-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-2)	пропан, сероводород
10522-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-3)	пропан
10506-2014	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -Ю-1)	пропан, сероводород
10510-2014	СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1)	пропан, сероводород
10536-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-0)	сероводород
10537-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-1)	сероводород
10538-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2)	сероводород
10868-2016	СО состава искусственной газовой смеси C ₃ H ₈ /He	пропан
11047-2018	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -МГПЗ-1)	пропан, сероводород