

УТВЕРЖДАЮ

Главный метролог

ФБУ ВНИИ метрологии «ЦСМ»

г. Владимирская

15 июля 2018 г.



**Хроматограф газовый промышленный
«Хромос ХПГ»**

Методика поверки

ХАС 2.320.005.01МП

Настоящая методика распространяется на хроматографы газовые промышленные «Хромос ХПГ» (далее - хроматографы) и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверки. Методика поверки составлена в соответствии с ГОСТ 8.485-2013 «Государственная система обеспечения единства измерений. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методика поверки»

Хроматограф является индивидуально градуируемым измерительным средством измерения. На хроматограф распространяется действие ГОСТ 26703-93.

Интервал между поверками - один год.

Периодическая поверка у заказчика проводится в одном из двух вариантов:

- при отсутствии НД на МВИ- по методике поверки (таблица 1 п.п.1.1)
- при наличии НД на методику измерений, соответствующей требованиям ГОСТ Р

8.563 –по НД на МВИ (таблица 1 п.п.1.1, 3.3).

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1. Внешний осмотр	3.1	Да	Да
2. Опробование	3.2.		
2.1 Проверка прочности электрической изоляции	3.2.1.1.	Да	Нет
2.2 Проверка сопротивления электрической изоляции	3.2.1.2.	Да	Нет
2.3 Определение уровня шумов	3.2.4	Да Да	Да ¹⁾
2.4 Определение уровня дрейфа	3.2.5	Да	Да ¹⁾
2.5 Определение предела детектирования	3.2.6	Да	Да ¹⁾
3.Определение метрологических характеристик:	3.3.	Да	Да
3.1.Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	3.3.1.	Да	Да ¹⁾

3.2.Определение изменения выходного сигнала ²⁾ за 48ч непрерывной работы хроматографа	3.3.2.	Нет	Нет
3.3.Определение показателей точности результатов измерений, установленных в НД на методику измерений	3.3.3.	Нет	Да ³⁾
<p>1)- при отсутствии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке по ГОСТ 8.563</p> <p>2)- при утверждении типа и при периодических испытаниях</p> <p>3)- при наличии НД на методику измерений, аттестованную в установленном порядке</p> <p>* - если производился ремонт электрических цепей</p>			

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.2 При проведении поверки применяют средства поверки (приборы, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы), указанные в таблице 2.

Таблица 2-Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования, и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
6.2.1.2	Мегаомметр М4100/4 по ТУ 24-04-2130-78 ,к.т.1,(5-3.10 ⁶)кОм, рег.№ в Фиф 3424-73.
6.2.1.1	Прибор для испытания электрической прочности УПУ-10, ПГ-4%, (0-10) кВ.
	Барометр-анероид БАММ-1 по ТУ 25-04-1618-72.,погрешность 0,1 кПа (0-40)°С, (80-106)кПа, рег.№ в Фиф 5738-76.
	Термогигрометр электронный «CENTER», диапазон измерения температур от (-20°С) до (+60°С), абс. погрешность ±0,8°С, диапазон измерения влажности от 10 до 100%, абс.погрешность ± 3%, рег.№ в Фиф 22129-04.
	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300, диапазон температур от -50°С до +300°С, цена деления 0,1°С, абс.погрешность ±0,05°С, рег.№ в Фиф – 61806-15.
6.2.5 – 6.3	Колонка газохроматографическая*стальная, длина 1м, сорбент: окись алюминия, активная фракция 0,2-0,35 мм; стальная, длина 1м, сорбент: молекулярные сита NaX или CaA, фракция 0,2-0,35мм
6.2.5 – 6.3	Аргон газообразный высший сорт ГОСТ 10157-76, объемная доля аргона не менее 99,993%

6.2.5 – 6.3	Гелий газообразный, марка А, объемная доля гелия не менее 99,995% ГУ9271-135-31323949-2005
6.2.5 – 6.3	СО состава газовой смеси пропан в гелии, объемная доля пропана от 0,1 % до 0,5% , ГСО 10655-2015
6.2.5 – 6.3	СО состава газовой смеси азот – гелий, объемная доля азота от 0,1% до 0,5% , ГСО 10532-2014
6.2.5 – 6.3	СО состава газовой смеси: водород-азот, объемная доля водорода от 0,6% до 1,0%, ГСО 10651-2015

Допускается использовать другие средства поверки, метрологические и технические характеристики которых соответствуют указанным в методике поверки.

* При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 технические характеристики колонок должны соответствовать требованиям раздела о средствах измерений МВИ.

2.3 Расчет уровня шумов, дрейфа нулевого сигнала, предела детектирования и метрологических характеристик проводится с использованием программного обеспечения «Хромос», окно «Поверка». Отчет «Поверка» является основанием для выдачи свидетельства о поверке.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 Работы с хроматографом должны проводиться в соответствии с требованиями эксплуатационной документации и следующих документов:

- ГОСТ 30852.16-2002. Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 17. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах (кроме подземных выработок);
- ПБ 09-540-2003. Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических и нефтехимических производств;
- ОНТП 51-1-85. Магистральные трубопроводы.

3.2 При проверке хроматографа должны соблюдаться действующие «Правила устройства электроустановок» (ПУЭ), «Правила эксплуатации электроустановок потребителей» (ПЭЭП), «Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок» (ПОТ РМ-016-2001), «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

3.3 Источниками опасности хроматографа являются:

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

3.4 Все составные части хроматографа, имеющие силовые цепи, должны быть заземлены.

3.5 При проведении анализов горючих, взрывоопасных, вредных и агрессивных веществ должны соблюдаться меры пожарной безопасности и правила техники безопасности, предусмотренные в специальных инструкциях, разрабатываемых потребителем в соответствии со спецификой применяемых веществ.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении первичной и периодической поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды - $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- относительная влажность - от 30 % до 80 %;

- атмосферное давление - от 84 до 106 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.), изменяющееся в процессе поверки не более чем на ± 5 кПа ($\pm 3,75$ мм рт.ст.);
- напряжение питания - (220 ± 22) В;
- частота напряжения переменного тока - $(50 \pm 0,2)$ Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу комплекса, должны отсутствовать.

4.2 Перед проведением периодической поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

- подготовлены соответствующие контрольные смеси;
- подготовка хроматографа в соответствии с НД;
- подготовлены колонки в соответствии с нормативной документацией по проведению анализа;
- проведена проверка герметичности газовых линий согласно руководству по эксплуатации на хроматограф.

При наличии нормативной документации на МВИ по ГОСТ 8.563-96 подготовительные работы должны быть проведены в соответствии с требованиями раздела о подготовке к проведению измерений МВИ.

5. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы

- средства поверки и поверяемые хроматографы подготавливают к работе в соответствии с требованиями их технической документации;
- ГСО состава газовых смесей в баллонах выдерживают в помещении, в котором проводят поверку, в течение 24 часов;
- пригодность ГСО должна быть подтверждена паспортами на них;
- включают приточно-вытяжную вентиляцию.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

Первичная поверка проводится в объеме и последовательности, указанных в таблице 1.

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают следующее:

- соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков паспортным данным;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- четкость маркировки.

6.2 Опробование

Для проверки идентификационного наименования и номера версии программного обеспечения необходимо выполнить следующую последовательность операций:

- включить персональный компьютер и дать время для загрузки операционной системы;
- после запуска ПО «Хромос» и отображения главного окна, нужно выбрать меню «Справка» - «О программе».
- В окне «О программе» отобразится требуемая информация.

Идентификационные данные программного обеспечения должны соответствовать таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения

Наименование программного обеспечения	Хромос
Идентификационное наименование программного обеспечения	Модуль CalcModule.dll
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	1.2
Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого кода)	37c2b7ab
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора программного кода	CRC-32

При опробовании проверяется правильность прохождения теста при включении прибора, идентификации программного обеспечения. Результаты опробования считаются положительными, если по окончании времени тестирования хроматографа, отсутствует сообщение о неисправности и появляются идентификационные данные программного обеспечения.

6.2.1. Опробование осуществляют в соответствии с требованиями НД на хроматограф.

Проверка качества электрической изоляции включает в себя проверку прочности изоляции и измерение сопротивления изоляции хроматографа.

6.2.1.1. Прочность изоляции силовых цепей проверяется на пробойной установке УПУ-10 испытательным напряжением 1500В, частотой 50Гц.

Испытательное напряжение прикладывается между соединенными вместе контактами сетевой вилки хроматографа и клеммой заземления.

На цепь, подвергаемую проверке, подать рабочее напряжение и увеличивать его плавно за время 5-10 секунд до величины испытательного напряжения и выдержать в течение 1 минуты. Хроматограф считать выдержавшим испытания, если отсутствует пробой или поверхностный разряд.

6.2.1.2. Измерение сопротивления изоляции следует проводить мегаомметром М4100/4 при испытательном напряжении 500В.

Сопротивление изоляции хроматографа измеряется между соединенными вместе контактами сетевой вилки и клеммой заземления. Сетевой тумблер на хроматографе поставить в положение «ВКЛ».

Величина сопротивления изоляции должна быть не менее 20 МОм во всем диапазоне температур окружающей среды.

6.2.1.3. Проверка качества заземления хроматографа производится измерением сопротивления между заземляющей клеммой и любой доступной прикосновению металлической нетоковедущей частью хроматографа, которая может оказаться под напряжением. Измеренное сопротивление должно быть не более 0,1 Ом.

6.2.2. Для поверки ДТП в качестве газов носителей используются газы, указанные в таблице 2. Хроматограф включают и, после выхода на рабочий режим, определяют уровень шумов, дрейф нулевого сигнала, предел детектирования.

Время выхода на рабочий режим составляет 1,5 часа.

6.2.3 Условия испытаний:

Т термостата колонок = 100 ± 20 °С

Т крана-дозатора = 100 ± 20 °С

Т детектора = 100 ± 20 °С

Расход газа-носителя = $10 \text{ см}^3/\text{мин} \pm 5 \text{ см}^3/\text{мин}$

Расход сравнительного газа = 10 см³/мин ± 5 см³/мин

Напряжение моста ДТП = 6В

6.2.4. Для определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала после выхода прибора на режим при рабочих условиях анализа записывают и сохраняют хроматограмму длительностью один час.

Для измерения уровня шумов, на полученной хроматограмме выделяют участок хроматограммы не менее 10 минут, не содержащий одиночных выбросов, длительностью более 1сек. Выделенный участок хроматограммы сохраняют в виде самостоятельной хроматограммы и обрабатывают в программе «Хромос».

Значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала $\Delta'x$ для детектора ДТП в вольтах (В), определяется в ПО «Хромос» в разделе «Проверка» по формуле:

$$\Delta'x = \Delta x \cdot K_{пр}$$

где:

Δx - максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала в милливольтках (мВ) с полупериодом (длительностью импульса), не превышающее 10с, отображаемое на хроматограмме в ПО «Хромос».

$K_{пр}$ - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала для детектора ДТП

$$K_{пр} = 10^{-5} \text{ В/мВ}$$

Для измерения дрейфа нулевого сигнала сохраненную хроматограмму дрейфа обрабатывают ПО «Хромос».

Значение дрейфа нулевого сигнала детектора ДТП определяют, как смещение уровня нулевого сигнала детектора, зарегистрированное ПО «Хромос», В/ч.

Значение дрейфа нулевого сигнала $\Delta'y$ детектора ДТП определяется по формуле:

$$\Delta'y = \Delta y \cdot K_{пр}$$

где:

Δy - смещение уровня нулевого сигнала детектора, зарегистрированное ПО «Хромос», мВ/ч.

$K_{пр}$ - коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала для детектора ДТП:

$$K_{пр} = 10^{-5} \text{ В/мВ}$$

Полученное значение дрейфа нулевого сигнала и уровня флуктуационных шумов детектора ДТП должно соответствовать данным таблицы 4.

Таблица 4- Уровень дрейфа нулевого сигнала и флуктуационных шумов

Наименование технических характеристик хроматографа	Значения технических характеристик
Уровень флуктуационных шумов, не более, В	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Уровень дрейфа, не более, В/ч	$1,0 \cdot 10^{-3}$

6.2.5 Для определения предела детектирования краном-дозатором вводят в хроматограф контрольные смеси в соответствии с таблицей 5.

Режимы поверки и газ-носитель — в соответствии с п.3.2.3.

Таблица 5 –Контрольные смеси

Детектор	Контрольная смесь	Концентрация вещества в контрольной смеси,	Объем пробы
ДТП	Водород в азоте	(0,6 – 1,0) %	0,01-2см ³
	Азот в гелии	(0,1-0,5) %	0,01-2см ³
	Пропан в гелии	(0,1-0,5) %	0,01-2см ³

Для детектора ДТП предел детектирования C_{min} , г/см³, рассчитывают по формуле:

$$C_{min} = \frac{2\Delta x \cdot m}{S_{cp} \cdot V_{гн}}$$

При использовании газовой пробы массу контрольного вещества m в граммах определяют по формуле:

$$m = \frac{V_d \cdot C \cdot M \cdot 0.01 \cdot P \cdot 10^{-3} \cdot K}{R(T_{кр} + 273)}$$

где:

V_d - объем дозы крана, см³;

C - объемная доля контрольного вещества в газовой смеси, ‰;

P - давление в дозе, мм.рт.ст;

R - газовая постоянная $R = 62,364$ мм.рт.ст · дм³ / (моль · К);

10^{-3} - коэффициент пересчета объема дозы $V_d(\text{см}^3) = V_d(\text{дм}^3)10^{-3}$;

T - температура крана (дозы), °С.

M - молярная масса контрольного вещества (для справки: $M_{\text{пропана}} = 44$ г/моль,

$M_{\text{водорода}} = 2$ г/моль);

K - коэффициент, учитывающий содержание углерода в пропане равный 0,82

Если в паспорте на ПГС указана концентрация компонента в мг/м³ или в долях на миллион (ppm), необходимо пересчитать концентрации в ‰, исходя из того, что

где C_k - концентрация компонента в ПГС, мг/м³;

При определении предела детектирования с помощью ПО «Хромос», раздел «Поверка» указанные выше пересчеты проводятся автоматически.

Полученные значения предела детектирования не должны превышать $1,0 \cdot 10^{-9}$ г/см³.

6.3 Определение метрологических характеристик

6.3.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходных сигналов

Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходных сигналов проводить в изотермическом режиме при условиях работы хроматографа, указанных в п.3.2.3.

Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) выходного сигнала определяют для всех нормируемых информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания t и площади пика s , регистрируемых программой «Хромос».

В качестве контрольных образцов используются ГСО 10532-2014, ГСО 10655-2015, ГСО 10651-2015.

В хроматограф вводят контрольный образец 10 раз. Определяют значения выходного сигнала (t, s), находят их средние арифметические значения.

Значения относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) G_t, G_s определяют по формулам:

$$G_t = \frac{100}{t_{cp}} * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - t_{cp})^2}{n-1}}$$

$$G_s = \frac{100}{s_{cp}} * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (s_i - s_{cp})^2}{n-1}}$$

где n - число результатов измерений, полученное после исключения выбросов (по ГОСТ Р ИСО 5725-2).

Значение ОСКО времени удерживания и площадей пиков в изотермическом режиме при дозировании краном для ДТП не должно превышать 1 %.

6.3.2. Относительное изменение параметров выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы определяют следующим образом.

Проводят операции по п.3.3.1, и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала - $X_{cp}(t_{cp}, s_{cp})$. Через 48 часов непрерывной работы снова проводят операции по п.3.3.1, и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала - $X_{cpt}(t_{cpt}, s_{cpt})$.

Относительное изменение параметров выходного сигнала $\delta t, \%$ за 48 часов определяют по формуле:

$$\delta t = \frac{(X_{cpt} - X_{cp}) * 100}{X_{cp}}$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала δ_i не должны превышать $\pm 5\%$.

6.3.3 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563 проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с нормативами контроля, установленными в НД на методики измерений.

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1. Результаты поверки хроматографов «Хромос ХПГ» оформляются свидетельством о поверке, форма которого приведена в приложении 1 к документу «Порядок проведения поверки СИ, требования к знаку поверки и содержание свидетельства о поверке», утвержденному приказом Минпромторга России от 02.07.2015 г. № 1815, и (или) записью в паспорте (формуляре), заверяемой подписью поверителя и знаком поверки.

7.2 При отрицательных результатах поверки выпуск в обращение и применение хроматографов запрещается и выдается извещение о непригодности с указанием причин, форма которого приведена в приложении 2 к документу «Порядок проведения поверки СИ, требования к знаку поверки и содержание свидетельства о поверке», утвержденному приказом Минпромторга России от 02.07.2015 г. № 1815.

7.3 Результаты поверки хроматографов «Хромос ХПГ» заносят в протокол.

Приложение А

Перечень поверочных газовых смесей, применяемых при поверке хроматографов

«Хромос ХПГ»

ГСО-ПГС	Интервал аттестованных значений (X) ^x	Относительная расширенная неопределенность (U, %) ^{xx} При коэффициенте охвата k = 2	Объем вводимой пробы, см ³
СО состава газовой смеси пропан в гелии, ГСО 10655-2015	От 0,1 до 0,5%	$U = -5X + 5,5$	0,01-2
СО состава газовой смеси азот – гелий , ГСО 10532-2014	от 0,1% до 0,5%	$U = -3X + 7$	0,01-2
СО состава газовой смеси: водород-азот, ГСО 10651-2015	от 0,6% до 1,0%,	$U = -0,046X + 1,52$	0,01-2

^xX – значение объемной доли определяемого компонента.

^{xx} U - соответствует границам относительной погрешности ($\pm \Delta_0$) при доверительной вероятности (P=0,95).