

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"

Н.В. Иванникова

" 25 " декабря 2017 г.

**Анализаторы общей серы в нефтепродуктах промышленные
модели SOLA II и SOLA II Flare**

Методика поверки

МП 205-27-2017

г. Москва
2017 г.

Настоящая методика распространяется на анализаторы модели SOLA II и SOLA II Flare, фирма "Thermo Fisher Scientific", Великобритания, (далее – анализаторы) и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками - 1 год.

При поверке анализаторов модели SOLA II, и SOLA II Flare, модификации SOLA II Trace имеющих несколько измерительных каналов или диапазонов измерений, допускается, на основании письменного заявления владельца СИ, проводить:

- первичную поверку моделей (модификаций), входящих в комплект поставки;
- периодическую поверку в тех измерительных каналах и в тех диапазонах, в которых поверяемый анализатор эксплуатируется.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операций	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
		в процессе эксплуатации	после ремонта
1 Внешний осмотр, проверка комплектности	6.1	Да	Да
2 Опробование	6.2	Да	Да
3 Подтверждение соответствия ПО	6.3	Да	Да
4 Определение метрологических характеристик.	6.4	Да	Да

1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, поверка прекращается.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют:

- ГСО 10537-2014 состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2);
- ГСО 10202-2013 стандартный образец массовой доли серы в нефтепродуктах (имитатор);
- стандартные образцы массовой доли серы в светлых нефтепродуктах (изооктане): ГСО 9924-2011, ГСО 9926-2011, ГСО 9927-2011;
- стандартные образцы массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах: ГСО 10427-2014, ГСО 10686-2015, ГСО 10688-2015, ГСО 10431-2014.

2.2 Допускается применение других средств измерений, обеспечивающих определение метрологических характеристик с требуемой точностью.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации анализаторов.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:	
- температура окружающей среды, °С	от 15 до 25;
- атмосферное давление, кПа	от 84,0 до 106,7;
- относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80
- напряжение, В	220^{+22}_{-33}
- частота, Гц	50 ± 1

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

- поверяемые анализаторы подготавливают к работе в соответствии с руководством по их эксплуатации фирмы-производителя;
- подготавливают стандартные образцы, применяемые при поверке;
- ГСО - ПГС в баллонах выдерживают в помещении, в котором проводится поверка, в течение 24 ч;
- пригодность стандартных образцов и газовых смесей в баллонах под давлением подтверждают паспортами на них.

5.2 Перед проведением периодической поверки выполняют регламентные работы, предусмотренные руководством по эксплуатации анализаторов.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности поверяемых анализаторов требованиям технической документации фирмы-изготовителя;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

Анализаторы считаются выдержавшими поверку, если они соответствуют всем перечисленным в п.6.1 требованиям.

6.2 Опробование

Опробование проводится в автоматическом режиме. Анализаторы считаются прошедшими опробование, если после включения программы диагностики анализаторы проходят все предусмотренные тесты.

6.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения проводится визуально при включении системы: в процессе автотестирования на индикаторе должны отображаться наименование ПО и номер версии ПО (таблица 2).

Результаты проверки соответствия программного обеспечения считаются положительными, если наименование ПО и номер версии, отображающийся при включении системы, соответствуют указанным в таблице 2.

Таблица 2 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Анализатора общей серы в нефтепродуктах промышленного модели SOLA II Flare	
Идентификационное наименование ПО	V 4.4
Номер версии (идентификационный номер ПО)	V 4.4
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычислений идентификатора ПО	MD5
Анализатора общей серы в нефтепродуктах промышленного модели SOLA II и модификации SOLA II Trace	
Идентификационное наименование ПО	V 1.41
Номер версии (идентификационный номер ПО)	V 1.41
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычислений идентификатора ПО	MD5

6.4. Определение метрологических характеристик

6.4.1. Определение погрешности анализаторов проводят с помощью стандартных образцов, указанных в таблице 2.

Таблица 2

№ п/п	№ стандартного образца	Интервал значений массовой доли серы в образце, %	Границы погрешности ($\pm\delta$), (P=0,95)	
			относительной, %	абсолютной, масс. доля, %
1	ГСО 10537-2014	от $1 \cdot 10^{-4}$ до 5, молярная доля H_2S , %		
2	ГСО 10202-2013	от 2 до 500 млн ⁻¹	$\pm 2,5$	
3	ГСО 9924-2011	от 0,04 до 0,06	± 5	
4	ГСО 9926-2011	от 0,18 до 0,22	± 5	
5	ГСО 9927-2011	от 0,45 до 0,55	± 2	
6	ГСО 10427-2014	от 0,560 до 0,620		$\pm 0,020$
7	ГСО 10686-2015	от 0,900 до 1,200		$\pm 0,030$
8	ГСО 10688-2015	от 1,800 до 2,200		$\pm 0,040$
9	ГСО 10431-2014	от 4,200 до 5,100		$\pm 0,080$

Стандартные образцы выбираются в зависимости от диапазона измерений анализатора таким образом, чтобы аттестованное значение ГСО лежали в начале, середине и конце диапазона измерений анализатора.

Поверку анализаторов SOLA II, SOLA II Trace проводят с использованием жидких и газообразных стандартных образцов, модель SOLA II Flare поверяют с применением только поверочных газовых смесей (ГСО-ПГС).

6.4.2 Измерения массовой доли серы в стандартных образцах выполняют в режиме "валидация" в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализаторов.

6.4.3 Поверка анализаторов SOLA II, SOLA II Trace, предназначенных для анализа жидких проб.

6.4.3.1 Анализаторы отключают от потока анализируемого продукта. Переводят анализатор в режим измерений с использованием ручного ввода. Выбирают в основном меню "Режим ожидания" (*Suspended*). Отсоединяют трубку подачи воздуха на автоматический клапан. Отсоединяют

трубки ввода/вывода пробы в инжекционный клапан и присоединяют ко входу и выходу клапана тонкие трубки. Вторую трубку большей длины подсоединяют к выходу инжекционного клапана для отвода жидкости в емкость для слива.

6.4.3.2 Шприцем вместимостью 1 мл через входную трубку промывают петлю для подачи пробы растворителем. Запускают измерение в меню *At line grab sample* (*Отбор лабораторной пробы*) → *Start Sample* (*Запуск пробы*).

6.4.3.3 Проводят несколько циклов измерений при промывке системы подачи пробы и испытательной камеры. После каждого переключения инжекционного клапана шприцем вместимостью 1 мл вводят растворитель. Операции промывки проводят до получения результатов, свидетельствующих об отсутствии в линиях подачи пробы и камере следов анализируемой пробы. Допускается применять для промывки чистые вещества, идентичные по составу стандартным образцам. Результаты измерений будут отображаться на экране анализатора.

6.4.3.4 Проводят десять последовательных измерений массовой доли серы в каждом стандартном образце для поверяемого диапазона измерений, начиная со стандартного образца с меньшим значением массовой доли серы. Для этого после каждого переключения инжекционного клапана автоматически вводится 1 мкл стандартного образца. Результаты измерений будут отображаться на экране анализатора. Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов измерений (\bar{C} , %) массовой доли серы в стандартном образце.

6.4.3.5 Повторяют операции по 6.4.3.4. для других стандартных образцов.

6.4.3.6 Значение относительной погрешности измерений массовой доли серы в жидкости (δ_i) рассчитывают по формуле (2)

$$\delta_i = \frac{|C_\delta - \bar{C}_i|}{C_\delta} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где \bar{C}_i – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли серы в i -том стандартном образце (жидкости), млн^{-1} ;

C_δ – действительное значение массовой доли серы, млн^{-1} в соответствии с паспортом на ГСО.

6.4.4 Поверка анализаторов SOLA II, SOLA II Trace, SOLA II Flare, предназначенных для анализа газообразных проб.

6.4.4.1 Для анализа газообразных проб в анализаторах SOLA II, SOLA II Trace предусмотрен ввод пробы объемом от 0,1 см^3 до 1,0 см^3 .

В анализаторах SOLA II Flare предусмотрены двухканальные впрыскивающие клапаны для достижения двух независимых диапазонов измерений. В диапазоне измерений от 10 млн^{-1} до 10000 млн^{-1} объем вводимой пробы 100 мкл, а для диапазона измерений от 10000 млн^{-1} до 1000000 млн^{-1} объем вводимой пробы 1 мкл. Выбор диапазонов производится автоматически: для низких концентраций (Cal A) и для высоких концентраций серы (Cal B).

6.4.4.2 Анализаторы отключают от потока анализируемого продукта. Ко входу поверяемого анализатора присоединяют баллон с нулевым газом (синтетическим воздухом). В основном меню выбирают Analyzer Mode – Режим Анализатора.

Для перехода в режим ожидания выбирают Suspended – Режим ожидания анализатора. В режиме ожидания, анализатор останавливает инжекцию пробы, обводной клапан переключается в режим продувки воздухом пиролизера и камеры смешения. Продувают систему для удаления следовых количеств анализируемой пробы.

Присоединяют ко входу анализатора баллон с поверочной газовой смесью.

Выполняют в автоматическом режиме не менее 10 измерений массовой доли серы в каждой поверочной газовой смеси, соответствующей началу, середине и концу диапазона (поддиапазона) измерений. Рассчитывают среднее арифметическое значение (\bar{C}_i , %) результатов измерений массовой доли серы в i -той поверочной смеси.

6.4.4.3 Значение относительной погрешности измерений массовой доли серы в i -той поверочной смеси рассчитывают по формуле (3)

$$\delta_i = \frac{|C_\delta \cdot k - \bar{C}_i|}{C_\delta \cdot k} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_δ – массовая доля H_2S , %, соответствующая, действительному значению молярной (объемной) доли H_2S в газовой смеси в соответствии с паспортом ГСО-ПГС, $млн^{-1}$ или %;
 k – массовая доля серы в H_2S , $k=0,9408$.

C_δ рассчитывают по формуле (4)

$$C_\delta = \frac{|N_{H_2S} M_{H_2S}|}{N_{H_2S} M_{H_2S} + N_{N_2} M_{N_2}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где N_{H_2S}, N_{N_2} – молярная доля H_2S и N_2 соответственно;
 M_{H_2S}, M_{N_2} – молярная масса H_2S и N_2 соответственно.

6.4.5 После завершения поверки переводят анализатор в режим ожидания, для этого выбирают в основном меню *Analyzer Mode (Режим Анализатора)* → *Suspended (Режим ожидания)*. Подсоединяют трубку подачи воздуха на автоматический клапан включения потока с валидационным стандартом и подключают трубки ввода/вывода к инъекционному клапану. Для возврата в режим анализа, выбирают *Analyzer Mode (Режим Анализатора)* → *Active (Анализ Активен)*.

6.4.6 Анализаторы считаются выдержавшим поверку, если полученные значения погрешности при проведении операций по п.п. 6.4.3-6.4.4 настоящей методики не превышают значений, указанных в таблицах 3.1 – 3.3.

Таблица 3.1- Диапазоны измерений, пределы допускаемой относительной погрешности для анализатора общей серы в нефтепродуктах промышленного модели SOLA II

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой доли серы в жидких пробах, $млн^{-1}$	от 2 до 50000
Диапазон измерений массовой доли серы в газообразных пробах, $млн^{-1}$	от 1 до 50000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы в жидких пробах, %, в диапазонах:	
от 2 до 10 $млн^{-1}$ включ.	±20
св. 10 до 400 $млн^{-1}$ включ.	±15
св. 400 до 5000 $млн^{-1}$ включ.	±10
св. 5000 до 50000 $млн^{-1}$	±7

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы в газообразных пробах, %, в диапазонах: от 1 до 10 млн ⁻¹ включ.	±20
св. 10 до 1000 млн ⁻¹ включ.	±15
св. 1000 до 50000 млн ⁻¹	±7

Таблица 3.2 - Диапазоны измерений, пределы допускаемой относительной погрешности для анализаторов общей серы в нефтепродуктах промышленных модификации SOLA II Trace

Диапазон измерений массовой доли серы в жидких пробах, млн ⁻¹	от 2 до 100
Диапазон измерений массовой доли серы в газообразных пробах, млн ⁻¹	от 1 до 100
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы в жидких пробах, %, в диапазонах: от 2 до 5 млн ⁻¹ включ.	±15
св. 5 до 100 млн ⁻¹	±10
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы в газообразных пробах, %, в диапазонах: от 1 до 5 млн ⁻¹ включ.	±15
св. 5 до 100 млн ⁻¹	±10

Таблица 3.3 - Диапазоны измерений, пределы допускаемой относительной погрешности для анализаторов общей серы в нефтепродуктах промышленных модели SOLA II Flare

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой доли серы, млн ⁻¹	от 10 до 1 000 000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли серы в газообразных пробах, %, в диапазонах: от 10 до 10 000 млн ⁻¹ включ.	±10
св. 10 000 до 1 000 000 млн ⁻¹	±7

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 По результатам поверки оформляют протокол произвольной формы.

7.2 Положительные результаты поверки анализаторов оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

7.3 На анализаторы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"

Вихрова

С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГУП "ВНИИМС", к.х.н.

О.Л. Рутенберг

О.Л. Рутенберг