Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ
И. о. директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____А.Н. Пронин
М.п «05» августа 2019 г .

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000

Методика поверки

МП-242-2316-2019

Руководитель научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____Ю.А. Кустиков

Разработал
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
_____Т.А. Попова

г. Санкт-Петербург
2019 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные EnCal 3000 выпускаемые в двух исполнениях:

- специализированные, предназначенные для непрерывных автоматических измерений молярной доли компонентов газа горючего природного (далее – ГГП) в соответствии с требованиями ГОСТ 31371.7 – 2008 с последующим расчетом значений физико-химических показателей (далее – ФХП) проб газа горючего природного по ГОСТ 31369-2008 (часть 1);

- универсальные, предназначены для непрерывных автоматических измерений молярной (объёмной) доли компонентов газовой смеси на основе органических и не органических соединений с последующим вычислением ФХП по нескольким методам расчёта: ISO 6976, GPA 2172, ASTM D3588 и ГОСТ 31369-2008 (часть 2);

и устанавливает методы и средства первичной поверки, перед вводом в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000 изготовляются по техническим условиям «Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000. Технические условия. ЛГТИ.413531.001ТУ».

Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000 изготавляются ООО «ЭЛЬСТЕР Газэлектроника», адрес: Российская Федерация, 607224, Нижегородская обл., г. Арзамас, ул. 50 лет ВЛКСМ, д.8 А по техническим условиям «Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000. Технические условия. ЛГТИ.413531.001ТУ»

Интервал между поверками - 1 год.

П р и м е ч а н и е – При работе по настоящей методике поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Часть 1

Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000
Исполнение: специализированные

Настоящая часть методики поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные EnCal 3000 специализированные (хроматограф специализированный), предназначенные для непрерывных автоматических измерений молярной доли компонентов ГГП в соответствии с ГОСТ 31371.7-2008 с последующим расчетом значений ФХП проб газа горючего природного по ГОСТ 31369-2008.

1.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1.1 При проведении поверки хроматографа специализированного должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Перечень обязательных операций поверки

№ п/п	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операций		
			первичная поверка		периодическая поверка
			перед вводом в эксплуатацию	после ремонта	
1	Внешний осмотр	1.6.1	Да		
2	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	1.6.2	Да		
3	Опробование - определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов горючего газа природного (ГГП)	1.6.3	Да		
4	Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений	1.6.4	Да		
5	Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа.	1.6.5	Да		

1.1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшую поверку хроматографа специализированного прекращают и его признают прошедшим поверку с отрицательным результатом.

1.1.3 Допускается при проведении периодической поверки определять меньшее число компонентов, используемых для измерений в соответствии с письменным заявлением владельца хроматографа специализированного с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

1.1.4 Проведение поверки отдельных измерительных каналов и (или) отдельных автономных блоков из состава средства измерений не представляется возможным.

1.1.5 Допускается изменять порядок проведения операций поверки, например, сначала провести операции поверки с поверочной смесью ГСО-ПГС №1, а затем с ГСО-ПГС №2.

1.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

Таблица 1.2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
1.6	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 (№ 303-91 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде) Диапазон измерений 0 – 55°С, цена деления 0,1°С
1.6	Барометр-анероид контрольный М67. (№ 3744-73 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)
1.6	Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№ 10069-01 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)

1.6	Поверочные газовые смеси (ПГС) – Стандартные образцы ГСО 10362-2013 (ИПГ-16), или ГСО 10702-2015 (ИПГ-Л-1), или ГСО 10916-2017 (ИПГ-МГПЗ-1), или ГСО 9299-2009 (ИПГ-13). Метрологические характеристики стандартных образцов состава природного газа приведены в таблице 3.

Таблица 1.3 – Метрологические характеристики ГСО 10362-2013

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов (x), %	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm\Delta(x)$[1], %
ПГС - смесь № 1 ГСО 10362-2013 (ИПГ-16)		
Метан (CH_4)	не более 99,97	$-0{,}0093\cdot x + 0{,}939$
Этан (C_2H_6)	0,020 – 0,08	$0{,}02\cdot x + 0{,}00008$
Пропан (C_3H_8)	0,010 – 0,04	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
Изобутан (и-C_4H_{10})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан (н-C_4H_{10})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
Изопентан (и-C_5H_{12})	0,005 –0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан (н-C_5H_{12})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
2,2-Диметилпропан (нео-C_5H_{12})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Гексан (C_6H_{14})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Гептан (C_7H_{16})	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Октан (C_8H_{18})	0,005 – 0,015	$0{,}04\cdot x + 0{,}00008$
н-Нонан (C_9H_{20})	0,005 – 0,015	$0{,}04\cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода (CO_2)	0,005 – 0,015	$0{,}03\cdot x + 0{,}0004$
Азот (N_2)	0,25 – 0,75	$0{,}02\cdot x + 0{,}0004$
ПГС - смесь № 2 ГСО 10362-2013 (ИПГ-16)		
Метан (CH_4)	не менее 40	$-0{,}0093\cdot x + 0{,}939$[2]
Этан (C_2H_6)	10 – 15	$0{,}02\cdot x + 0{,}00008$
Пропан (C_3H_8)	3 – 6	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
Изобутан (и-C_4H_{10})	2,0 – 4	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан (н-C_4H_{10})	2,0 – 4	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
Изопентан (и-C_5H_{12})	0,4 – 2,0	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан (н-C_5H_{12})	0,4 – 2,0	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
2,2-Диметилпропан (нео-C_5H_{12})	0,03 – 0,05	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Гексан (C_6H_{14})	0,4 – 1,5	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Гептан (C_7H_{16})	0,17 – 0,25	$0{,}03\cdot x + 0{,}00008$
н-Октан (C_8H_{18})	0,03 – 0,05	$0{,}04\cdot x + 0{,}00008$
н-Нонан (C_9H_{20})	0,03 – 0,05	$0{,}04\cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода (CO_2)	2,0 – 4	$0{,}03\cdot x + 0{,}0004$
Азот (N_2)	5– 10	$0{,}02\cdot x + 0{,}0004$

[1] Соответствует абсолютной расширенной неопределенности $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$.

1.2.6 Допускается проведение периодической поверки по одному (или нескольким) стандартному образцу состава природного газа магистрального утвержденного типа (далее СО ПГМ), например, ГСО 11015-2017 (ПГМ-8-Екб), с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП.

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

1.2.8 Все средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартные образцы – действующие паспорта.

1.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды от 15 до 25 °С;
- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
- относительная влажность не более 80 %.

Примечание – Если нормальные условия обеспечить невозможно или нецелесообразно, допускается проводить поверку в рабочих условиях, если они удовлетворяют условиям эксплуатации поверяемого хроматографа специализированного и всех средств поверки.

1.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

1.4.1. Поверка хроматографа специализированного осуществляется поверителем, аттестованным в установленном порядке.

1.4.2. Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего хроматограф специализированный (под контролем поверителя).

1.4.3. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна быть запущена.

1.4.4. В помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить.

1.4.5. При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.03.2014 г. № 116, а также «Правила безопасности при производстве и потреблении продуктов разделения воздуха», утверждённые приказом федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 28.11.2016 г. №500.

1.4.6. К поверке допускаются лица (поверитель, оператор), изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматографы специализированные, ознакомленные с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2018 г. № 2664 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах», знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже II.

1.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

При подготовке к поверке необходимо провести следующее:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдержать хроматограф специализированный и баллоны с поверочными газовыми смесями при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечить условия проведения поверки и требования безопасности согласно пунктам 1.3, 1.4 настоящей методики поверки;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на хроматограф специализированный, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что хроматограф специализированный подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации;
- проверить используемую градуировочную смесь и время проведения последней градуировки хроматографа специализированного, выполненной согласно ГОСТ 31371.7-2008 (используемая градуировочная смесь должна иметь значения молярной доли компонентов, близкие к

значению молярной доли компонентов в поверочной смеси (таблица 1.5), а время, прошедшее после последней градуировки, не должно превышать 24 ч).

1.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

1.6.1 Внешний осмотр

1.6.1.1 При внешнем осмотре проверяют:

– отсутствие внешних механических повреждений (сколов, трещин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа специализированного;

– правильность установки прибора согласно пункту 2.2 документа «Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000. Руководство по эксплуатации. ЛГТИ.413531.001РЭ»;

– соответствие комплектации хроматографа специализированного согласно технической документации на него;

– правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;

– четкость маркировки хроматографа специализированного, согласно технической документации на него;

Примечание – Проверку комплектации хроматографа специализированного проводят только при первичной поверке.

Считают, что хроматограф специализированный выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

1.6.2 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия идентификационных данных метрологически значимой части программного обеспечения (ПО) проводят по идентификационному номеру ПО и его цифровому идентификатору (контрольной сумме).

Для их считывания необходимо подключиться к веб-интерфейсу EnCal 3000. Для этого запустить на ПК программу веб-браузера, в адресной строке ввести IP-адрес хроматографа специализированного (см. рисунок 1). Дождаться открытия страницы. В разделе «Status» выбрать вкладку «Firmware» (перейти по ссылке). На открывшейся странице нажать кнопку «Calculate MD5». Сравнить идентификационный номер (Application) и цифровой идентификатор ПО (Application MD5) с указанными в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерения хроматографа специализированного.

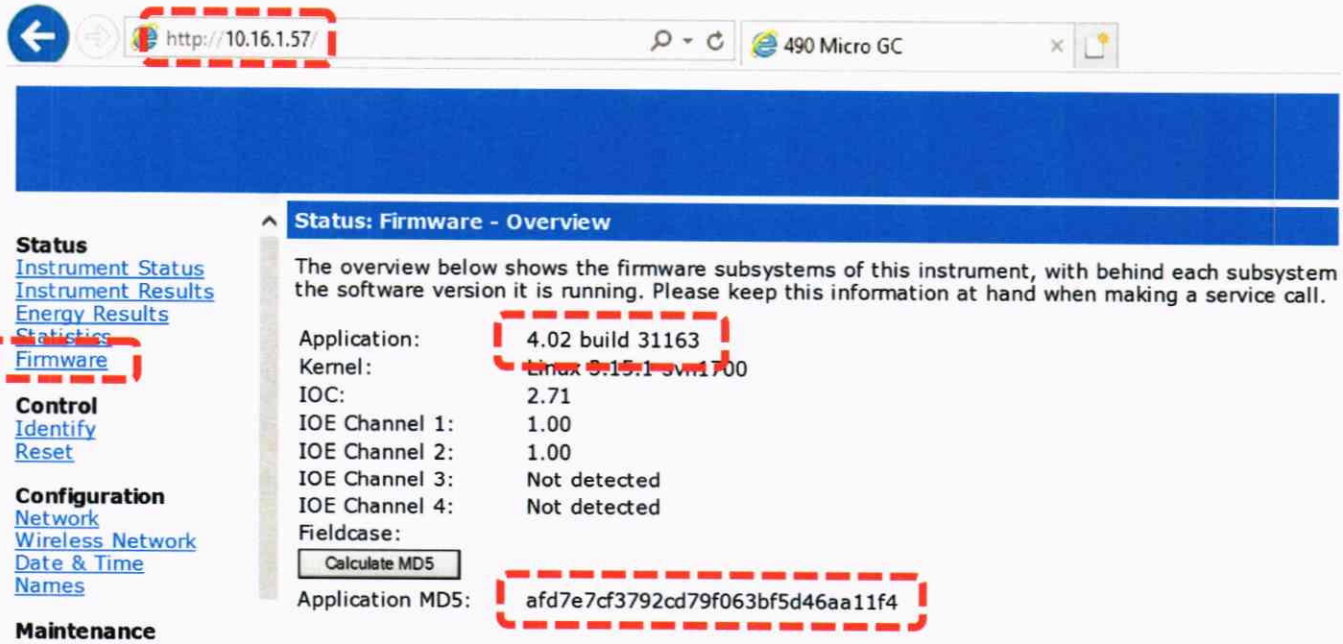

Рисунок 1 – Веб-интерфейс управления хроматографом газовым промышленным EnCal 3000 специализированным.

Определение соответствия автономного (внешнего) программного обеспечения RGC 3000 осуществляют по номеру версии двух модулей. Для просмотра идентификационных данных необходимо в главном окне RGC 3000 выбрать меню «File» - «New Instrument», в появившемся окне «Configure Instrument» нажать кнопку «Configure», далее в появившемся окне «EnCal 3000 Configuration (Admin)» перейти на вкладку «Info» (см.

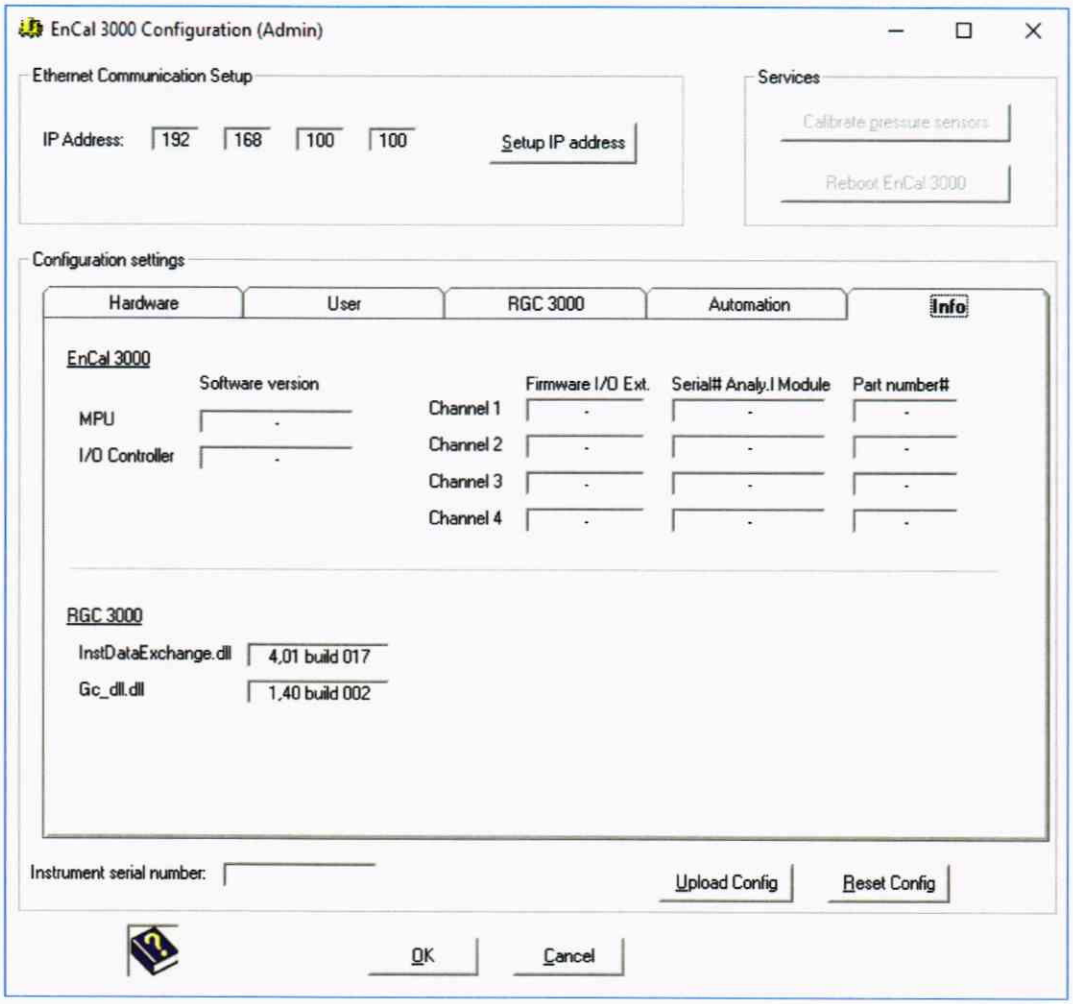

рисунок 2).

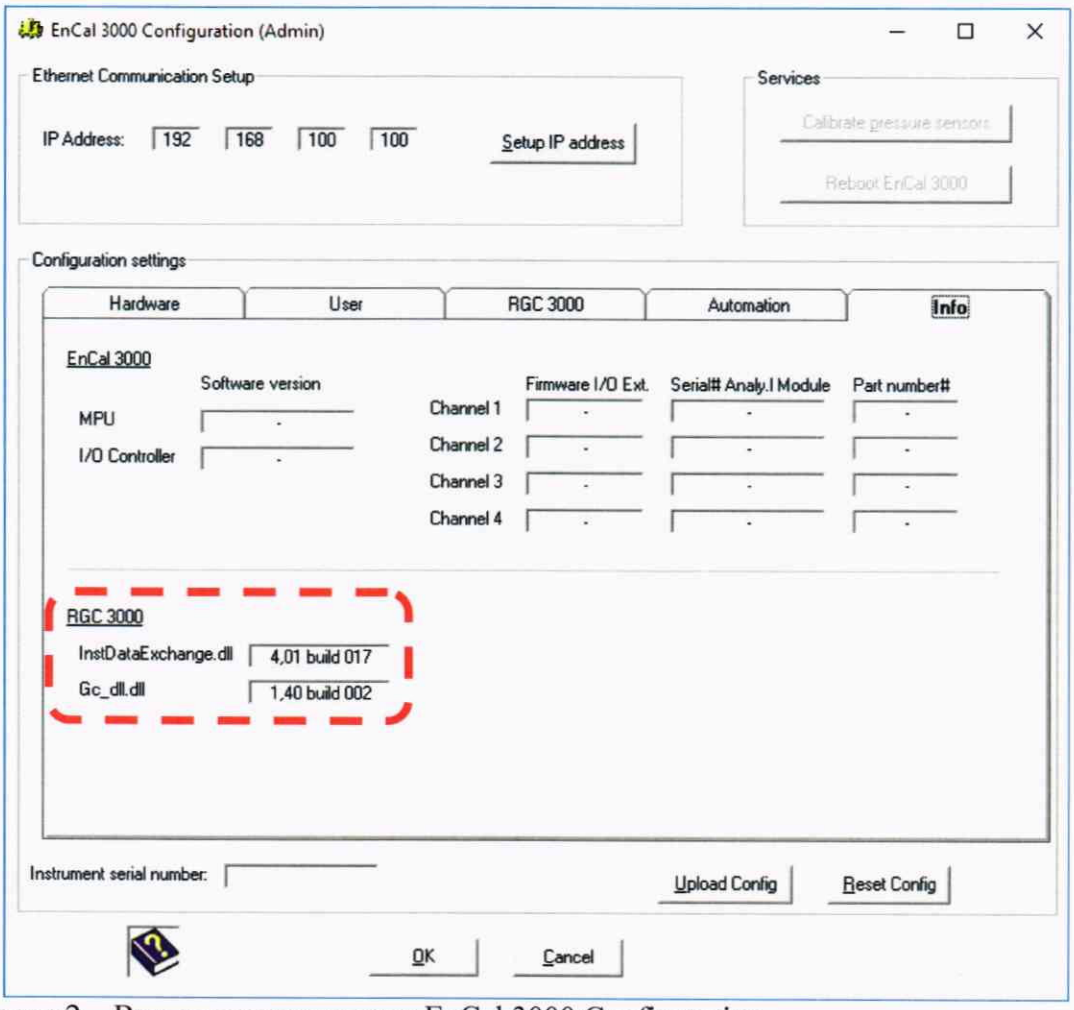

Рисунок 2 – Вид диалогового окна EnCal 3000 Configuration

Считают, что хроматограф специализированный выдержал проверку по п. 1.6.2, если полученные идентификационные данные метрологически значимой части встроенного программного обеспечения (идентификационный номер, цифровой идентификатор) и идентификационные данные автономного (внешнего) ПО RGC 3000 (номера версий 2 модулей) соответствуют идентификационным данным, указанным в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значения		
	встроенное ПО хроматографа	RGC 3000	
		InstDataExchange.dll	Gc_dll.dll
Идентификационное наименование ПО	–	InstDataExchange	Gc_dll
Номер версии (идентификационный номер) ПО	4,02 build 31163	не ниже 4,01 build 017	не ниже 1,40 build 002
Цифровой идентификатор ПО (MD5)	afd7e7cf3792cd79f063bf5d46aa11f4	ef4b5c83aee1815b835ebcc27e1f2293	5828622bede16213b833b9ad06dc44a8
Цифровые идентификаторы модулей автономного ПО RGC 3000 приведены для файлов указанных версий.			

1.6.3 Опробование. Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП

1.6.3.1 Определение разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП проводят после выхода хроматографа специализированного на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 1.3 данной методики.

Определение проводят с использованием поверочной газовой смеси № 2, например, ГСО 10362-2013 (ИПГ-16).

Примечание – Допускается периодическую поверку проводить с использованием поверочной газовой смеси с значением молярной доли компонентов, близким к значению молярной доли компонентов в анализируемом газе. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси.

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в анализируемом газе и поверочной смеси, %, не более
От 0,001 до 0,1 включ.	±100
Св. 0,1 до 1 включ.	±50
Св. 1 до 10 включ.	±10
Св. 10 до 50 включ.	±5
Св. 50 до 100 включ.	±3

Проверку степени газохроматографического разделения проводят для следующих пар компонентов:

- азот – метан;
- метан – диоксид углерода;
- н-бутан – нео-пентан;
- и-бутан – н-бутан.

1.6.3.2 На вход хроматографа специализированного подают ПГС № 2, продувают линию подачи газа, проводят измерение и регистрируют хроматограмму.

Разрешение двух соседних пиков (R_{AB}) компонентов вычисляют по формуле

$$R_{AB} = \frac{\left|t_y^A - t_y^B\right|}{\lambda_{0.5A} + \lambda_{0.5B}}, \qquad (1.1)$$

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

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

Считают, что хроматограф специализированный выдержал проверку по п. 1.6.3, если вычисленное значение разрешения R_{AB} двух соседних хроматографических пиков компонентов ГГП не менее:

- азот – метан 0,6;
- метан – диоксид углерода 2,5;
- н-бутан – нео-пентан 0,9;
- и-бутан – н-бутан 1,5.

1.6.4 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений

1.6.4.1 Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят после выхода хроматографа специализированного на режим. Условия измерений должны соответствовать п. 1.3 данной методики. Определение абсолютной погрешности хроматографа в рабочем диапазоне измерений проводят с использованием стандартных образцов №№1, 2 например, ГСО 10362-2013 (ИПГ-16). Диапазоны молярной доли компонентов ГГП приведены в таблице 1.3.

Примечание – Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом ГГП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 1.5.

1.6.4.2 На вход хроматографа подают ПГС №1 (таблица 1.3), продувают линию подачи газа и проводят измерения молярной доли компонентов по методике ГОСТ 31371.7-2008 не менее 2 раз.

1.6.4.3 Операцию по п. 1.6.4.2 повторяют для ПГС №2 (таблица 1.3).

1.6.4.4 По отчетам программного обеспечения о результатах измерения молярной доли компонентов для каждой поверочной смеси рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$\Delta_{ji} = x_{j\partial} - x_{ji}, \qquad (1.2)$$

где $x_{j\partial}$ – действительное значение молярной доли j-го компонента, указанное в паспорте ПГС, %

x_{ji} – измеренное значение молярной доли j-го компонента, %.

За абсолютную погрешность хроматографа принимают максимальное по модулю значение Δ_{ji}, рассчитанное по формуле (1.2).

Считают, что хроматограф специализированный выдержал проверку по п. 1.6.4, если полученное значение абсолютной погрешности не превышает пределов, вычисляемых по формулам таблицы 1.6.

Таблица 1.6 – Пределы допускаемой абсолютной погрешности

Наименование компонента	Пределы допускаемой абсолютной погрешности ± Δ(x), % [1)]
Метан	-0,0187·x + 1,88[2)] -0,0023·x + 0,29[3)]
Этан	0,04·x + 0,00026
Пропан	0,06·x + 0,00024
Изобутан	0,06·x + 0,00024
н–Бутан	0,06·x + 0,00024
Изопентан	0,06·x + 0,00024
н–Пентан	0,06·x + 0,00024
2,2-Диметилпропан	0,06·x + 0,00024
Гексаны ($C_{6+высшие}$)	0,06·x + 0,00024
Гептаны (C_7H_{16})	0,06·x + 0,00024
Октаны (C_8H_{18})	0,08·x + 0,00022
Нонаны (C_9H_{20})	0,08·x + 0,00022
Диоксид углерода	0,06·x + 0,0012
Азот (суммарно с кислородом и водородом)	0,04·x + 0,0013

[1)]соответствует абсолютной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли компонента $U(x)$, %, при коэффициенте охвата k=2.
[2)] Формула применяется при определении молярной доли метана по разности;
[3)] Формула применяется при определении молярной доли метана впрямую;
x – измеренное значение молярной доли компонента в ПГС.

1.6.5 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

1.6.5.1 Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа специализированного проводят по поверочной газовой смеси №1, указанной в таблице 1.3, отключив автоматическую градуировку. Градуировку хроматографа проводят в соответствии с методикой измерения ГОСТ 31371.7-2008.

Примечания:

1. Допускается периодическую поверку проводить с использованием одной поверочной газовой смеси с молярной долей компонентов, близкой к значению молярной доли компонентов в анализируемом

ГГП. Отличие значений молярной доли компонентов в анализируемом газе и поверочной смеси не должно превышать значений, приведенных в таблице 1.5.

2. Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы использовать результаты, полученные при определении абсолютной погрешности хроматографа специализированного в рабочем диапазоне измерений по п. 1.6.4 данной методики.

1.6.5.2 На вход хроматографа специализированного подают ПГС и проводят измерения молярной доли компонентов по методике ГОСТ 31371.7-2008 не менее 2 раз. Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j1}, поверочной смеси.

1.6.5.3 Через 23 ч непрерывной работы хроматографа специализированного повторяют измерения по п. 1.6.5.2 данной методики. Вычисляют среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонентов, x_{j24}, через 24 ч непрерывной работы хроматографа специализированного.

1.6.5.4 Проверяют приемлемость полученных результатов измерения. Проверку приемлемости двух измерений проводят по значению расхождения *r*

$$r_j = \frac{\left|x_{j1} - x_{j24}\right|}{x_{j24}} \cdot 100 , \qquad (1.3)$$

где x_{j1} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное непосредственно после градуировки хроматографа специализированного по ГОСТ 31371.7-2008;

x_{j24} – среднеарифметическое значение результата измерения молярной доли компонента полученное через 24 ч непрерывной работы хроматографа специализированного.

Считают, что хроматограф специализированный выдержал проверку по п. 1.6.5, если для каждого *j*-го компонента поверочной газовой смеси полученные значения расхождения r_j не превышают пределов, допускаемых значений R^*_{Kj}, вычисляемых по формуле:

$$R^*_{Kj} = 0{,}8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2{,}0 \cdot (U^{град}_{oj})^2} , \qquad (1.4)$$

где U_{oj} – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений рассчитанная по ГОСТ 31371.7-2008 для значения молярной доли *j*–го компонента, равного значению его молярной доле в поверочной смеси, %;

$U^{град}_{oj}$ – относительная расширенная неопределенность значения молярной доли *j*–го компонента в поверочной смеси, % рассчитанная по Приложению Б ГОСТ 31371.7-2008.

1.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

1.7.1 При проведении поверки составляют протокол результатов измерений. Рекомендуемая форма протокола приведена в Приложении А.

1.7.2 Хроматограф специализированный, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке установленной формы.

1.7.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа специализированного запрещают и выдают извещение о непригодности к применению.

1.7.4 Знак поверки хроматографа газового промышленного EnCal 3000 специализированного наносится на свидетельство о поверке.

Часть 2

Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000
Исполнение: универсальные

Настоящая часть методики поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные EnCal 3000 универсальные (хроматограф), предназначены для непрерывных автоматических измерений молярной (объёмной) доли компонентов газовой смеси на основе органических и не органических соединений с последующим вычислением ФХП по нескольким методам расчёта: ISO 6976, GPA 2172, ASTM D3588 и ГОСТ 31369-2008.

2.1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 2.1- Перечень обязательных операций поверки

№ п/п	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операций		
			первичная поверка		периодическая поверка
			перед вводом в эксплуатацию	после ремонта	
1	Внешний осмотр	6.1	Да	Да	Да
2	Опробование: - определение соответствия программного обеспечения; - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала; - определение дрейфа нулевого сигнала.	6.2	Да	Да[1)]	Да[1)]
3	Определение метрологических характеристик: - определение предела детектирования; - определение относительного среднеквадратического отклонения выходных сигналов; - определение относительного изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы.	6.3	Да	Да[1)]	Да[1)]
4	Определение метрологических характеристик по документу на методику измерений	–	Нет	Да [2)]	Да [2)]

1 Проводится при отсутствии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа.

2 Проводится при наличии аттестованной методики измерений с использованием хроматографа

2.1.2 Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации» допускается проводить поверку хроматографа по методикам (методам) для определения состава и свойств углеводородных газовых смесей, аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и внедренным на предприятии для данных хроматографов (см. сноски к таблице 2.1)

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

2.1.4 Проведение поверки отдельных измерительных каналов и (или) отдельных автономных блоков из состава средства измерений не представляется возможным.

2.2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.2.1 При проведении поверки должны быть применены средства, указанные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Средства поверки.

Номер пункта методики поверки	Наименование основных и вспомогательных средств поверки, номер документа, требования к СИ, основные технические и (или) метрологические характеристики
2.6.2.2, 2.6.2.3, 2.6.2.4, 2.6.3	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 (№ 303-91 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде) Диапазон измерений 0 – 55°С, цена деления 0,1°С
	Барометр-анероид контрольный М67. (№ 3744-73 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)
	Психрометр аспирационный МВ-4-М или МВ-4-2М по ТУ 25-1607.054-85 (№ 10069-01 регистрационный номер в Федеральном информационном фонде)
2.6.2.4, 2.6.3	Поверочная газовая смесь (ПГС) – Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1) ГСО 10540-2014, 0,5 – 1,0 объемная доля, %, пропана в азоте или гелии

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

2.2.3 Все средства поверки должны быть поверены в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке, а поверочная смесь - действующий паспорт.

2.3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающей среды от 15 до 25 °С;

атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;

относительная влажность не более 80 %.

Примечание – Если нормальные условия обеспечить невозможно или нецелесообразно, допускается проводить поверку в рабочих условиях, если они удовлетворяют условиям эксплуатации поверяемого хроматографа и всех средств поверки.

2.4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

2.4.1 Поверка хроматографа осуществляется поверителем, аттестованным в установленном порядке.

2.4.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего хроматограф (под контролем поверителя).

2.4.3 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Во время проведения поверки вентиляция должна быть запущена.

2.4.4. В помещении запрещается пользоваться открытым огнем и курить.

2.4.5. При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.03.2014 г. № 116, а также «Правила безопасности при производстве и потреблении продуктов разделения воздуха», утверждённые приказом федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 28.11.2016 г. №500.

2.4.6. К поверке допускаются лица (поверитель, оператор) изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на хроматографы, ознакомленные с приказом

Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2018 г. № 2664 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах», знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже II.

2.5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

2.5.1 При подготовке к поверке необходимо:

- выполняют мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- выдерживают хроматограф и баллон с поверочной газовой смесью при температуре поверки не менее 24 ч;
- подготавливают к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечивают условия проведения поверки и требования безопасности согласно пунктам 2.3, 2.4 настоящей методики поверки;
- ознакомляются с эксплуатационной документацией на хроматограф, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- подготовить хроматограф подготовлен к работе согласно указаниям руководства по эксплуатации.

2.6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

2.6.1 Внешний осмотр

2.6.1.1 При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (сколов, трещин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность хроматографа;
- правильность установки прибора согласно пункту 2.2 документа «Хроматографы газовые промышленные EnCal 3000. Руководство по эксплуатации. ЛГТИ.413531.001РЭ»;
- соответствие комплектации хроматографа, согласно технической документации на него;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- четкость маркировки хроматографа, согласно технической документации на него;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

Примечание – Проверку комплектации хроматографа проводят только при первичной поверке.

Хроматограф считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует всем перечисленным выше требованиям.

2.6.2 Опробование

При опробовании определяют герметичность газовых коммуникаций, соответствие программного обеспечения, уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования.

Все подключения и ввод режимов работы выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

2.6.2.1 Определение соответствия программного обеспечения

Определение соответствия идентификационных данных метрологически значимой части программного обеспечения проводят по идентификационному номеру ПО и его цифровому идентификатору (контрольной сумме).

Для их считывания необходимо подключиться к веб-интерфейсу EnCal 3000. Для этого запустить на ПК программу веб-браузера, в адресной строке ввести IP-адрес хроматографа (см. рисунок 3). Дождаться открытия страницы. В разделе «Status» выбрать вкладку «Firmware» (перейти по ссылке). На открывшейся странице нажать кнопку «Calculate MD5». Сравнить идентификационный номер (Application) и цифровой идентификатор ПО (Application MD5) с указанными в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерения хроматографа.

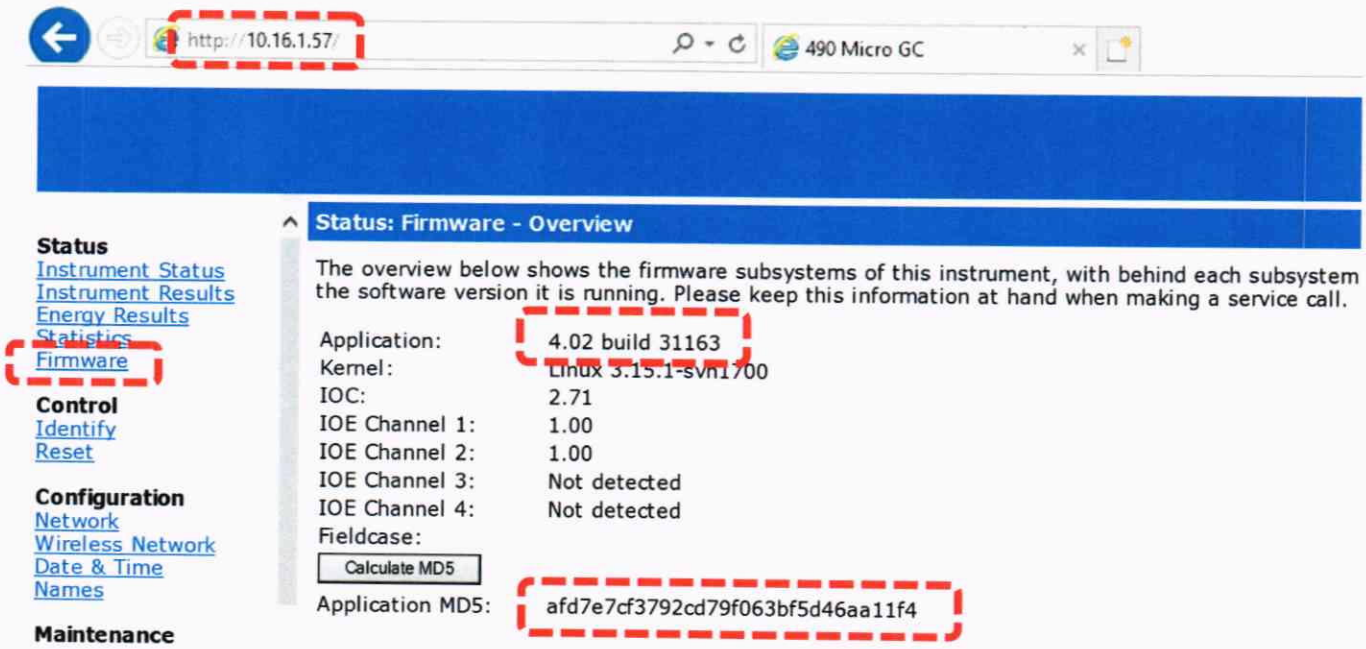

Рисунок 3 – Веб-интерфейс управления хроматографом газовым промышленным EnCal 3000 универсальным.

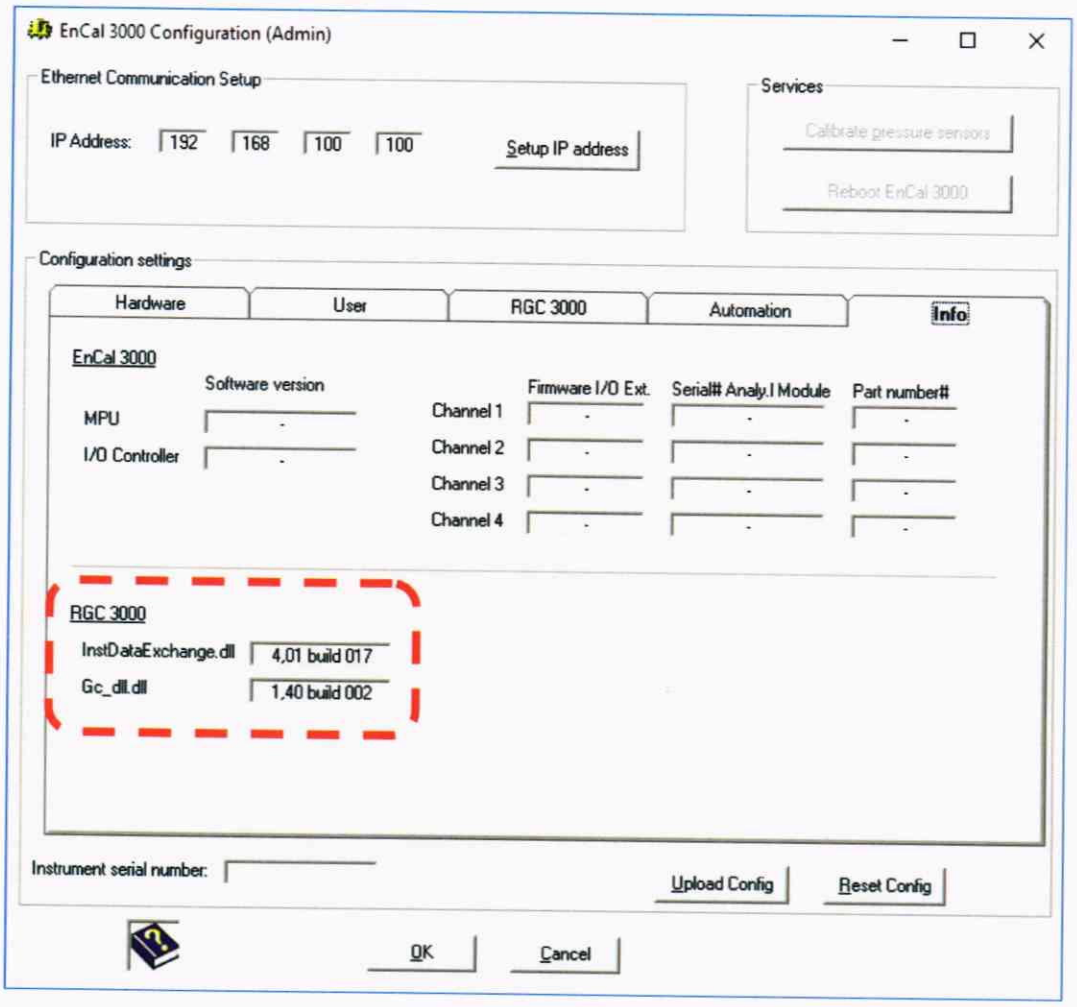

Рисунок 4 – Вид диалогового окна EnCal 3000 Configuration

Определение соответствия автономного (внешнего) программного обеспечения RGC 3000 осуществляют по номеру версии двух модулей. Для просмотра идентификационных данных необходимо в главном окне RGC 3000 выбрать меню «File» - «New Instrument», в появившемся

окне «Configure Instrument» нажать кнопку «Configure», далее в появившемся окне «EnCal 3000 Configuration (Admin)» перейти на вкладку «Info» (см. рисунок 4).

Считают, что хроматограф выдержал проверку по п. 2.6.2.1, если полученные идентификационные данные метрологически значимой части встроенного программного обеспечения (идентификационный номер, цифровой идентификатор) и идентификационные данные автономного (внешнего) ПО RGC 3000 (номера версий 2 модулей) соответствуют идентификационным данным, указанным в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значения		
	встроенное ПО хроматографа	RGC 3000	
		InstDataExchange.dll	Gc_dll.dll
Идентификационное наименование ПО	–	InstDataExchange	Gc_dll
Номер версии (идентификационный номер) ПО	4,02 build 31163	не ниже 4,01 build 017	не ниже 1,40 build 002
Цифровой идентификатор ПО (MD5)	afd7e7cf3792cd79f063bf5d46aa11f4	ef4b5c83aee1815b835ebcc27e1f2293	5828622bede16213b833b9ad06dc44a8
Цифровые идентификаторы модулей автономного ПО RGC 3000 приведены для файлов указанных версий.			

2.6.2.2 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Определение шумов проводят без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. На вход хроматографа вместо стандартного образца подаётся газ носитель. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают равным амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с. Колебания, имеющие характер одиночных импульсов длительностью не более 1 с, не учитываются. Уровень флуктуационных шумов (Δ_x^*, мкВ) регистрируют в течение 30 мин при максимальном значении чувствительности хроматографа.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют по формуле

$$\Delta_x^* = \Delta_x \cdot K_{пр}, \qquad (2.1)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала, зарегистрированное на хроматограмме, мкВ. Полупериод (длительность импульса) не превышает 10 с;

$K_{пр}$ – коэффициент преобразования усилителя выходного сигнала в соответствии с технической документации на хроматограф, $K_{пр} = 1$.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает значения 0,5 мкВ.

2.6.2.3 Определение дрейфа нулевого сигнала

В течение 1 часа регистрируют хроматограмму без ввода поверочной газовой смеси в хроматограф. На вход хроматографа вместо стандартного образца подаётся газ носитель.

За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 часа.

Значения дрейфа нулевого сигнала (Δ_y^*, мкВ/ч) определяют по формуле

$$\Delta_y^* = h_к - h_н, \qquad (2.2)$$

где $h_н$ - положение нулевой линии в начале цикла измерения зарегистрированное на хроматограмме, мкВ;

$h_к$ - положение нулевой линии в конце цикла измерения зарегистрированное на хроматограмме, мкВ.

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение дрейфа нулевого сигнала не превышает значения 10 мкВ/ч.

2.6.2.4 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования в хроматограф вводят поверочную газовую смесь (таблица 2.2). Проводят измерения стандартного образца не менее 10 раз.

Предел детектирования детектора по теплопроводности (C_{min}, г/см^3) определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \cdot G}{\bar{S} \cdot V_{гн}}, \qquad (2.3)$$

где G – масса контрольного компонента, г;

$\bar{S}$ – среднее арифметическое значение площади пика, ед. мВ·с;

$V_{гн}$ – расход газа - носителя, см^3/с.

Δ_x – экспериментально полученное значение уровня флуктуационных шумов, мВ.

Массу контрольного компонента (G, г) определяют по формуле

$$G = \frac{P \cdot M \cdot V_g \cdot C_0}{R \cdot (t + 273{,}15)}, \qquad (2.4)$$

где V_g – объем введенной в хроматограф смеси, см^3;

C_0 – объемная доля контрольного компонента, %;

P – атмосферное давление в момент измерения, Па;

M – молекулярная масса контрольного компонента, г/моль;

t – температура термостата хроматографа, °С;

R – универсальная газовая постоянная, R=8,3·10^6 Па·см^3/(моль·К).

Считается, что хроматограф выдержал поверку, если полученное значение предела детектирования по пропану не превышает значения 5·10^{-9} г/см^3.

2.6.3 Определение метрологических характеристик

2.6.3.1 Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (ОСКО)

Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала проводят после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа. Запускают анализ ПГС, регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала, S, мВ·с. (площадь пика). Проводят не менее 10 измерений.

Вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала $\bar{S}$, мВ·с.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum(\bar{S} - S)^2}{n-1}}. \qquad (2.5)$$

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.6.3.1, если полученное значение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала не превышает значение 0,5%.

Примечание – Допускается определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала совмещать с определением предела детектирования.

2.6.3.2 Определение относительного изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа

Определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа проводят после выхода хроматографа на режим. На вход хроматографа подают поверочную газовую смесь, продувают линию подачи газа и запускают анализ ПГС. Регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала (площадь пика) и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала $\bar{S}_1$, мВ·с. Проводят не менее 3 измерений.

П р и м е ч а н и е –Допускается при определении изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа использовать результаты, полученные при определении ОСКО хроматографа по п. 2.6.3.1 данной методики поверки.

Относительное изменение выходного сигнала (площадь пика или концентрация) за 24 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{\left|\bar{S}_1 - \bar{S}_{24}\right|}{\bar{S}_{24}} \cdot 100 \qquad (2.6)$$

Считается, что хроматограф выдержал поверку по п. 2.6.3.2, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала хроматографа за 24 часа непрерывной работы не превышает значения 1%.

2.7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

2.7.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Рекомендуемая форма протокола приведена в Приложении Б.

2.7.2 Хроматограф, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке установленной формы.

2.7.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию хроматографа запрещают и выдают извещение о непригодности к применению установленной формы.

2.7.4 Знак поверки хроматографа газового промышленного EnCal 3000 наносится на свидетельство о поверке.

Приложение А
(рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ
хроматографа газового промышленного EnCal 3000 специализированного

Зав. № _____

Количество блоков_____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка _____

Средства поверки _____

_____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____

   _____

2. Результаты определения разрешения двух соседних хроматографических пиков компонентов горючего газа природного (ГГП)_____

   _____

3. Результаты определения соответствия ПО _____

   _____

4. Результаты определения абсолютной погрешности хроматографа _____

   _____

   _____

5. Результаты определение изменения выходного сигнала за 24 часа непрерывной работы хроматографа _____

   _____

Заключение _____

_____

Поверитель:_____

(должность, ФИО, подпись)

Приложение Б
(рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

хроматографа газового промышленного EnCal 3000 универсального

Зав. №_____

Количество блоков _____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха ____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка _____

Средства поверки _____

_____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра _____

_____

_____

2. Результаты опробования[1)] _____

_____

_____

_____

_____

3. Результаты определения метрологических характеристик_____

_____

_____

_____

_____

Заключение _____

_____

_____

_____

[1)] Опробование хроматографа не проводят, если поверку хроматографа осуществляют по МИ

Поверитель: _____

(должность, ФИО, подпись)