

**УТВЕРЖДАЮ**  
**Заместитель директора**  
**по производственной метрологии**  
**ФГУП «ВНИИМС»**  
**Н.В. Иванникова**  
**2019 г.**



## **ИНСТРУКЦИЯ**

# **Хроматографы газовые промышленные GC8000**

МП 51293-12  
Методика поверки  
с изменением № 1

Москва 2019 г.

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные GC8000 (далее – хроматографы) производства «Yokogawa Electric Corporation», Япония, «Yokogawa Europe B.V.», Нидерланды; «Yokogawa Electric International Pte Ltd.», Сингапур; «Yokogawa Corporation of America», США, (далее – хроматографы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

Данная методика поверки распространяется, в том числе, и на хроматографы газовые промышленные GC8000, находящиеся в эксплуатации.

### Изменение № 1

## 1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование операции	Номер пункта	Обязательное проведение операции при	
		выпуске после ремонта	эксплуатации
Внешний осмотр	4.1.	да	да
Опробование:	4.2.	да	да
– определение предела детектирования <sup>1)</sup>	4.2.2.	да	да
- проверка идентификационных данных программного обеспечения	4.2.3	да	да
Определение метрологических характеристик:	4.3.	да	да
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов <sup>1)</sup>	4.3.1.– 4.3.3.	да	да
– определение относительного изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы <sup>1)</sup>	4.3.4.– 4.3.5.	да	да
- определение показателей точности <sup>2)</sup>	4.3.6	да	да

<sup>1)</sup> - При эксплуатации хроматографа без применения аттестованных (в соответствии с ГОСТ 8.563-2009) или стандартизованных методик измерений

<sup>2)</sup> - При эксплуатации хроматографов с применением аттестованных (в соответствии с ГОСТ 8.563-2009) или стандартизованных методик измерений определение метрологических характеристик выполняют в соответствии с разделом, регламентирующим контроль точности (правильности) измерений документа на методику измерений.

1.2 Поверке подлежат все детекторы, входящие в состав хроматографа (в соответствии с комплектацией). Допускается независимая поверка детекторов (с применением различных стандартных образцов).

1.3 При наличии в комплекте хроматографа нескольких детекторов допускается проведение поверки для части из них (на основании заявления владельца СИ или другого лица, представляющего СИ на поверку) в соответствии с п. 16 «Порядок проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

*Изменение № 1*

## 2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО состава газовых смесей 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденных Приказом Росстандарта от 14.12.2018 г. № 2664:

№ 10541-2014 пропана ( $C_3H_8$ ), этана ( $C_2H_6$ ), изобутана ( $i-C_4H_{10}$ ), н-бутана ( $n-C_4H_{10}$ ), н-гексана ( $n-C_6H_{14}$ ), н-гептана ( $n-C_7H_{16}$ ), н-октана ( $n-C_8H_{18}$ ) в гелии или азоте (для детекторов ДИП, ДТП, МДТП);

№ 10532-2014 водорода ( $H_2$ ) в азоте или аргоне (ДТП, МДТП, газ-носитель - азот или аргон);

№ 10538-2014 сероводорода в азоте (ПФД);

- прибор комбинированный Testo 608-N1, диапазон измерений температуры от 0 до плюс 50 °С, абсолютная погрешность  $\pm 0,5$  °С, диапазон измерений относительной влажности от 15 до 85 %, абсолютная погрешность  $\pm 3$  % (регистрационный № 53505-13);

- барометр-анероид БАММ-1, диапазон измерений от 80 до 106 кПа, абсолютная погрешность  $\pm 0,5$  кПа (регистрационный № 5738-76).

- персональный компьютер или ноутбук (ПК) с установленным служебным ПО АSET.

Примечания:

1) Объемная (молярная) доля контрольного компонента в ПГС ( $50 \pm 20$ ) % от настроенного диапазона измерений хроматографа по поверяемому детектору;

2) В случае невозможности определения пропана на установленной в хроматографе колонке допускается применение газовых смесей других углеводородов (приложение 1).

2.2 Газовые смеси в баллонах под давлением должны иметь действующие паспорта.

2.3 При эксплуатации хроматографов с применением аттестованных (в соответствии ГОСТ 8.563-2009) или стандартизованных методик измерений применяют стандартные образцы, средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы в соответствии с требованиями документа на методику.

2.4 Допускается применение аналогичных средств поверки (включая ГСО многокомпонентных газовых и газо-жидкостных смесей), обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых средств измерений с требуемой точностью.

*Изменение № 1*

### 3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
– атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7
– относительная влажность воздуха, %	от 30 до 90
– напряжение переменного тока, В	220 $\left( \begin{smallmatrix} +15 \\ -10 \end{smallmatrix} \right)$
– частота сети, Гц	50 ± 1

3.2. При проведении поверки выполняют:

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением;

Правила техники безопасности при эксплуатации взрывозащищенного электрооборудования

3.3. Подготовительные работы следует выполнять в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

Присоединяют к штуцеру подачи градуировочного (калибровочного) газа баллон с поверочной газовой смесью (ГСО), продувают петлю пробоотборного устройства и устанавливают расход в соответствии с руководством по эксплуатации

3.4. При проведении поверки режимные параметры устанавливают согласно документации изготовителя на поверяемый хроматограф.

*Изменение № 1*

### 4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают соответствие поверяемых хроматографов следующим требованиям:

– соответствие комплектности хроматографа технической документации фирмы-изготовителя;

– хроматографы не должны иметь повреждений, влияющих на их работоспособность.

4.2. Опробование

4.2.1. При опробовании проводят определение предела детектирования и идентификационных данных программного обеспечения хроматографа.

Все подключения и задания режимов работы выполняют в соответствии с эксплуатационной документацией фирмы-изготовителя.

4.2.2. Для определения предела детектирования в хроматограф вводят контрольную смесь, соответствующую проверяемому детектору (п. 2.1).

Предел детектирования для ДИП и ПФД в г/с рассчитывают по формуле

$$C = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S},$$

Предел детектирования для ДТП и МДТП в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$C = \frac{2 \cdot \Delta_x \cdot G}{S \cdot V_{гн}},$$

где  $G$  – масса контрольного компонента, г;

$S$  – среднее арифметическое значение площади пика, мВ·с;

$V_{гн}$  – расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/с;

$\Delta_x$  – уровень флуктуационных шумов, мВ.

При поверке ДИП, ДТП или МДТП по ГСО с контрольным компонентом, отличным от пропана и водорода, пересчет полученного предела детектирования на пропан проводят с применением справочных данных (массовых поправочных коэффициентов) соответствии с приложением 1.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала определяют после выхода хроматографа на режим с помощью ПО ASET, установленного на ПК: записывают график нулевой линии и с помощью графических средств визуализации и определяют уровень флуктуационных шумов, принимая его равным амплитуде (h) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

Массу контрольного вещества при вводе газовой пробы рассчитывают по формуле:

$$G = \frac{0,01 \cdot P \cdot M \cdot C_o \cdot V_o}{R \cdot T},$$

где  $C_o$  – объемная доля контрольного вещества в поверочной смеси, %;

$V_o$  – объем дозы, см<sup>3</sup>;

$P$  – атмосферное давление в момент измерения, Па;

$M$  – молярная масса контрольного компонента, г/моль;

$R$  – газовая постоянная,  $R = 8,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Па} \cdot \text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{градус}}$ ;

$T$  – температура окружающей среды, К.

Полученные значения не должны превышать

для ДТП  $5 \cdot 10^{-9}$  г/см<sup>3</sup> (по пропану и водороду);

для МДТП  $5 \cdot 10^{-10}$  г/см<sup>3</sup> (по пропану);

для ДИП  $2 \cdot 10^{-12}$  г/с (по пропану);

для ПФД  $3 \cdot 10^{-11}$  гS/с (по сероводороду).

*Изменение № 1.*

4.2.3. Для проверки идентификационных данных программного обеспечения хроматографа необходимо выбрать в меню пункт «GS-HMI Setting». В правом нижнем углу экрана будет указано идентификационное наименование программного обеспечения «Firmware» и версия программного обеспечения version 1.01.00 или выше.

### 4.3. Определение метрологических характеристик

4.3.1. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (СКО).

Относительное СКО выходного сигнала (площади пика или результата измерений объемной, молярной, массовой доли или массовой концентрации контрольного вещества) определяют после выхода хроматографа на режим, используя контрольные смеси. Условия выполнения измерений должны соответствовать п. 3.

4.3.2. Соответствующую контрольную смесь вводят в хроматограф не менее 10 раз,

измеряют значения выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ( $\bar{X}$ ).

4.3.3. Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}},$$

где:  $X_i$  – значение параметра выходного сигнала, мВ·с, %, млн<sup>-1</sup>.

Значения относительного среднего квадратического отклонения выходных сигналов не должны превышать 1 % для ДТП, МДТП и ДИП и 2 % для ПФД.

4.3.4. Определение относительного изменения выходных сигналов за 48 часов непрерывной работы.

Условия измерения аналогичны, описанным в п.4.3.1. Проводят операции, описанные в п.4.3.2. Через 48 часов непрерывной работы повторяют измерения по п.4.3.2.

Относительное изменение выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

$$\delta_i = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100,$$

где  $X$  – значение выходного сигнала хроматографа, мВ·с, %, млн<sup>-1</sup>.

Значения относительного изменения выходных сигналов (площади пика, времени удерживания.) не должны превышать  $\pm 2$  % для ДТП, МДТП и ДИП и  $\pm 3$  % для ПФД.

#### *Изменение № 1*

4.3.6 При поверке хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики измерений, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, метрологические характеристики хроматографов проверяют на базе характеристик погрешности (неопределенности), установленных в НД на методику.

Контроль показателей точности выполняют в соответствии с требованиями нормативных документов на методики измерений (МИ), в составе которых эксплуатируются поверяемые хроматографы. В случае эксплуатации хроматографов по двум или более МИ, контроль метрологических характеристик выполняют для каждой из применяемых МИ.

#### *Изменение № 1*

## **5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ**

5.1. Результаты поверки хроматографов заносят в протокол.

5.2. Результаты поверки хроматографов с двумя и более детекторами заносят в отдельные протоколы для хроматографа с каждым из детекторов.

5.3 Положительные результаты поверки анализатора оформляют выдачей Свидетельства о поверке в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815) с указанием поверенного детектора (детекторов).

В соответствии с п. 16 вышеуказанного Порядка при проведении поверки хроматографов газовых промышленных GC8000 в свидетельстве указывают объем поверки (перечень поверенных детекторов).

Знак поверки наносят в свидетельство о поверке.

На хроматографы, 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 Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

5.4. После ремонта хроматографы подвергают поверке.

*Изменение № 1*

Начальник сектора ФГУП «ВНИИМС»



О.Л. Рутенберг

Старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИМС»



Е.Г. Оленина

## Приложение 1

Пересчет значения предела детектирования для углеводородов с применением справочных данных (массовых поправочных коэффициентов)

При определении предела детектирования по п. 4.2.2 с применением в качестве контрольного компонента других углеводородов (таблицы 1-1 и 1-2) выполняют пересчет полученного значения на пропан по формуле (1-1)

$$C_{np} = \frac{K_{np}}{K_y} \cdot C_y, \quad (1-1)$$

где  $C_{np}$  – значение предела детектирования по пропану, г/с или г/см<sup>3</sup>,

$C_y$  – значение предела детектирования по определяемому компоненту (углеводороду), г/с или г/см<sup>3</sup>,

$K_{np}$  – массовый поправочный коэффициент по пропану для соответствующего детектора,

$K_y$  – массовый поправочный коэффициент по определяемому компоненту для соответствующего детектора.

Справочные значения массовых поправочных коэффициентов приведены в таблицах 1-1 и 1-2.

Таблица 1-1 – Значения массовых поправочных коэффициентов<sup>1)</sup>

Углеводороды	ДИП	ДТП (МДТП)
Метан	1,10	0,65
Этан	1,03	0,86
Этен (этилен)	0,97	0,84
<b>Пропан</b>	<b>1,01</b>	<b>0,97</b>
Пропен (пропилен)	0,97	0,93
Циклопропан	0,97	1,00
Пропадиен	0,92	1,12
Изобутан	1,00	1,02
н-Бутан	1,00	1,00
2,2-диметилпропан (неопентан)	0,99	1,06
Бутен-1 (бутилен)	0,97	0,99
Изобутен (изобутилен)	0,97	1,00
транс-Бутен-2	0,97	0,96
Пропин (метилацетилен)	0,97	1,01
цис-Бутен-2	0,97	0,94
Бугадиен-1,3	0,93	0,99
Изопентан	0,99	1,05
3-Метилбутен-1	0,97	1,06
н-Пентан	0,99	1,01
Пентен-1	0,97	1,06
2-Метилбутен-1	0,97	1,06
транс-Пентен-2	0,97	1,06
цис-Пентен-2	0,97	1,06
2-Метилбутен-2	0,97	1,06

<sup>1)</sup> – Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. Руководство по газовой хроматографии – Москва, Мир, 1988, с. 510



Таблица 1-2 – Значения массовых поправочных коэффициентов

Углеводороды	ДИП <sup>1)</sup>	ДТП (МДТП) <sup>2)</sup>
<b>Пропан</b>	<b>1,13</b>	<b>0,68</b>
Гексан	1,11	0,70
Гептан	1,10	0,70
Октан	1,10	0,71
Бензол	1,00	0,78
Толуол	1,01	0,794
Этилбензол	1,02	0,822

<sup>1)</sup> – Н. Пецев, Н. Коцев «Справочник по газовой хроматографии» Москва, «Мир», 1987 г. с.78.

<sup>2)</sup> - Н. Коцев «Справочник по газовой хроматографии» Москва, «Мир», 1976 г. с.166.