

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУП «УНИИМ»

С.В. Медведевских
« 17 » 02 2017 г.



ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ
PGC5009

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 140 -223-2016

Екатеринбург
2017

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА

ФГУП “Уральский научно-исследовательский институт метрологии”
(ФГУП “УНИИМ”)

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ

Терентьев Г.И.

3 УТВЕРЖДЕНА

ФГУП “УНИИМ”

2017 г.

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Операции поверки.....	2
4 Средства поверки.....	2
5 Требования безопасности	2
6 Условия поверки и подготовка к ней.....	3
7 Проведение поверки	3
8 Оформление результатов поверки	7
Приложение А (рекомендуемое) Форма протокола поверки.....	8

Государственная система обеспечения единства измерений ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ PGC5009 Методика поверки	МП 140-223-2016
--	-----------------

Дата введения 2017 -...-...

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы газовые промышленные PGC5009 (далее – хроматографы), производимые фирмой “ABB Inc.”, США. и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Хроматографы оснащены пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и предназначены для измерения содержания (массовой, объемной или молярной доли) органических и неорганических веществ в различных технологических средах. Методика поверки разработана с учетом требований ГОСТ Р 8.771-2011.

Интервал между поверками – 1 год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 14710-78 «Толуол нефтяной. Технические условия»

ГОСТ 8.395-80 ГСИ. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

ГОСТ 8.485-2013 ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методика поверки

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ Р 51330.16-99 (МЭК 60079-17-96) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 17. Проверка и техническое обслуживание электроустановок во взрывоопасных зонах (кроме подземных выработок)

ГОСТ Р 51673-2000 Водород газообразный чистый. Технические условия

Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

3 Операции поверки

3.1 При проведении поверки хроматографа PGC5009 выполняют операции, указанные в таблице 1.

3.2 При получении отрицательных результатов при проведении любой операции поверку прекращают, хроматограф признают непригодными к применению.

Т а б л и ц а 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта НД по поверке	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
Внешний осмотр	7.1	Да	Да
Опробование: - определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	7.2	Да	Да
Определение метрологических характеристик:	7.3		
- определение предела детектирования;	7.3.1	Да	Да
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоты h , мВ, площади пика S , мВ·с;	7.3.2	Да	Да
- определение относительного изменения параметров выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоты h , мВ, площади пика S , мВ·с за 48 ч непрерывной работы хроматографа.	7.3.3	Да	Да

4 Средства поверки

Стандартный образец состава толуола (А3.1.0-112-ЦСО) - ГСО 7333-96. Молярная (массовая) доля толуола 99,96 %. Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 0,01$ % при $P=0,95$.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение других СО состава, не приведенных в перечне, но обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого СИ с требуемой точностью.

5 Требования безопасности

При проведении поверки соблюдают требования безопасности, изложенные в «Руководстве по эксплуатации» хроматографа PGC5009, ГОСТ Р 51330.16-99 (МЭК 60079-17-96), требования безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007-76.

6 Условия поверки и подготовка к ней

6.1 При проведении поверки хроматографа соблюдают нормальные условия измерений по ГОСТ 8.395:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | 23 ± 5; |
| - давление, кПа | от 84,0 до 106,7; |
| - относительная влажность воздуха, % | от 30 до 80. |

6.2 Перед проведением поверки проводят подготовку хроматографа к работе в соответствии с «Руководством по эксплуатации».

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности поверяемого хроматографа требованиям, установленным в эксплуатационной документации (ЭД);
- отсутствие повреждений и дефектов;
- исправность органов управления.

7.2 Опробование

7.2.1 При опробовании необходимо проверить действия органов управления и регулирования, работоспособность хроматографа в соответствии с ЭД на хроматограф.

7.2.2 Проверка программного обеспечения

Программное обеспечение с идентификационным наименованием Firmware проверке не подлежит.

7.2.3 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Хроматограф включают и после стабилизации режима работы определяют уровень шумов нулевого сигнала без ввода пробы.

При поверке хроматографа с ПИД детектором используют газ - носитель водород первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673.

Значения параметров режима хроматографа приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения параметров режима хроматографа

Детектор	Наименование параметра	Значение параметра
ПИД	Температура термостатов, °С:	
	- детектора	250 ± 50
	- испарителя	200 ÷ 450

За уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, Δ_x , мВ, принимают максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала с периодом не более 20 с, измеренную по хроматограмме.

7.3 Определение метрологических характеристик

7.3.1 Определение предела детектирования

Для определения предела детектирования в хроматограф с детекторами ПИД пять раз вводят стандартный образец (СО) состава толуола - ГСО 7333-96.

СО состава толуола вводят с помощью автоматического крана-дозатора объемом $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ (0,125 мкл) или другим объемом (0,150 или 0,250 мкл), в зависимости от типа штока крана дозатора, в колонку хроматографа.

Автоматический кран-дозатор объемом $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ (0,125 мкл) (или другим объемом) полностью заполняют СО состава толуола. В колонку хроматографа вводят 1/11 часть (или другую часть) СО состава толуола от находящегося в автоматическом кране-дозаторе.

П р и м е ч а н и е: введение малого объема СО состава толуола в колонку хроматографа обусловлено высокой чувствительностью ПИД детектора.

Предел детектирования C_{\min} , г/с, рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = (2\Delta_x \cdot G) / S_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где Δ_x – максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала в милливольтгах с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора (по хроматограмме), мВ;

$S_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое значение площади пика на хроматограмме, мВ·с;

G – масса контрольного вещества в виде жидкой пробы СО состава толуола, г, определяют по формуле

$$G = (V_{\text{ж}} \cdot \rho_{\text{ж}}), \quad (2)$$

где V_T – объем жидкой пробы СО состава толуола, вводимой в хроматограф, см^3 ;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкой пробы толуола ($0,86709 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$), г/см^3 . Плотность толуола, определяемую ареометром, при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, в соответствии с ГОСТ 14710, вычисляют по формуле

$$\rho(20 \text{ }^\circ\text{C}) = \rho(t) + \gamma \cdot (t - 20), \quad (3)$$

где $\rho(t)$ – плотность толуола при температуре t , г/см^3 ;

γ – температурная поправка к плотности, которая для толуола равна $0,00093 \text{ г/см}^3$;

t – температура толуола, $^\circ\text{C}$.

Полученное значение предела детектирования должно быть не более $3,0 \cdot 10^{-11} \text{ г/с}$ (по толуолу).

7.3.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоты h , мВ, площади пика S , мВ·с

Определение относительного СКО выходного сигнала на хроматографе PGC5009 проводят при условиях, указанных в таблице 2, одновременно допускается выполнять определение предела детектирования. Режимы измерений и газ-носитель в соответствии с таблицей 2.

Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех нормируемых информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоте h , мВ, площади пика S , мВ·с.

Автоматический кран-дозатор объемом $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ ($0,125 \text{ мкл}$) (или другим объемом) полностью заполняют СО состава толуола. В колонку хроматографа вводят 1/11 часть СО состава толуола от находящегося в автоматическом кране-дозаторе. Пробу СО состава толуола вводят в колонку хроматографа 5 раз.

По полученным пяти хроматограммам, с помощью программного обеспечения, определяют значения выходного сигнала по времени удерживания t , с, высоте h , мВ, площади пика S , мВ·с (t_i , h_i , S_i), находят их средние значения t_{cp} , с, h_{cp} , мм, S_{cp} , мм^2 и рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерений выходного сигнала по времени удерживания S_t , %, высоте пика S_h , %, и площади пика S_s , %, по формулам:

$$S_t = \frac{100}{t_{cp}} \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (t_i - t_{cp})^2}, \quad (4)$$

где

$$t_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i, \quad (5)$$

$$S_h = \frac{100}{h_{cp}} \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (h_i - h_{cp})^2}, \quad (6)$$

где

$$h_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i, \quad (7)$$

$$S_s = \frac{100}{S_{cp}} \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (S_i - S_{cp})^2}, \quad (8)$$

где

$$S_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i. \quad (9)$$

Полученные значения относительного СКО для всех нормируемых информативных параметров: времени удерживания t , с, высоте h , мВ, площади пика S , мВ·с, должны быть не более 1 %.

7.3.3 Определение относительного изменения параметров выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоты h , мВ, площади пика S , мВ·с за 48 ч непрерывной работы

Определение относительного изменения параметров выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы проводят одновременно с определением относительного СКО по п. 7.3.2.

Проводят операции по 7.3.2 и определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала – $X_{cp}(t_{cp}, h_{cp}, S_{cp})$. Через 48 ч непрерывной работы снова проводят измерения по 7.3.2 и определяют средние арифметические значения параметров $X_{cрт}(t_{cрт}, h_{cрт}, S_{cрт})$.

Относительное изменение параметров выходного сигнала (высоты, площади пика и времени удерживания), δ_t , %, за 48 ч непрерывной работы определяют по формуле

$$\delta_t = (X_{cрт} - X_{cp}) \cdot 100 / X_{cp}. \quad (10)$$

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала (высоты или площади пика и времени удерживания), δ_t , %, должны быть в интервале ± 2 %.

8 Оформление результатов поверки

8.1 Результаты поверки заносят в протокол поверки, форма которого приведена в рекомендуемом приложении А. Протокол поверки хранят до следующей поверки.

8.2 Положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

8.3 В случае отрицательных результатов поверки хроматограф признают непригодным к применению, свидетельство о предыдущей поверке аннулируют и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

Ведущий научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ»



Г.И. Терентьев

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № _____
от « ____ » _____ 20__ г.

Наименование и тип хроматографа и детектора

Принадлежит _____

Дата выпуска, зав. № _____

Изготовитель _____

Средства поверки:

- стандартный образец состава толуола (А3.1.0-112-ЦСО) - ГСО 7333-96. Молярная (массовая) доля толуола 99,96 %. Границы погрешности аттестованного значения СО состава $\pm 0,01$ % при $P=0,95$;

- водород газообразный чистый первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673;

- азот особой чистоты по ГОСТ 9293.

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха, °С
- давление, кПа
- относительная влажность воздуха, %

Методика поверки: МП 140-223-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Хроматографы газовые промышленные PGC5009. Методика поверки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

А.1 Внешний осмотр _____

А.2 Опробование

А.2.1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Детектор	Значение уровня шумов	
	по руководству по эксплуатации (РЭ)	действительное
ПВД		

А.3 Определение метрологических характеристик

А.3.1 Определение предела детектирования

Детектор	Среднее значение выходного сигнала, В	Значение предела детектирования, г/с	
		по РЭ	действительное
ПВД		$3,0 \cdot 10^{-11}$	

Полученное значение предела детектирования не более (более) нормированного в РЭ (по толуолу).

А.3.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала по времени удерживания t , с, высоте h , мВ, площади пика S , мВ·с

№ п/п	Значение выходного сигнала			Среднее арифметическое значение выходного сигнала			Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала		
	t_i , с	h_i , мВ	S_i , мВ·с	t_{cp} , с	h_{cp} , мВ	S_{cp} , мВ·с	S_t , %	S_h , %	S_s , %
1									
2									
3									
4									
5									

Полученные значения относительного СКО для всех нормируемых информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания t , с, высоты h , мВ, площади пика S , мВ·с, не более (более) 1 %.

3.3 Определение относительного изменения параметров выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы

№ п/п	Среднее арифметическое значение выходного сигнала в первый час работы хроматографа			Среднее арифметическое значение выходного сигнала через 48 часов непрерывной работы			Относительное изменение параметров выходного сигнала через 48 часов непрерывной работы, δ_i , %			Значение δ_i , %, по РЭ		
	t_{cp} , с	h_{cp} , мм	S_{cp} , мм ²	t_{cpt} , с	h_{cpt} , мм	S_{cpt} , мм ²	$\delta_t(t)$	$\delta_t(h)$	$\delta_t(s)$	$\delta_t(t)$	$\delta_t(h)$	$\delta_t(s)$
1										2	2	2

Полученные значения изменения параметров выходного сигнала (высоты, площади пика и времени удерживания), δ_i , %, не более (более) ± 2 %.

Выводы: полученные значения предела детектирования, относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала h_i , t_i , S_i и относительного изменения параметров выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы не превышают (превышают) величин, указанных в РЭ и настоящей методики поверки.

Заключение:

Хроматограф газовый промышленный PGC5009, заводской номер годен (не годен) к применению.

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности)

№ _____ от _____ .

Срок действия свидетельства до _____ .

Поверитель

(Ф. И. О.)

Организация, проводившая поверку