

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

2016 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

**АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ ОБЩЕЙ РЕНТГЕНАБСОРБЦИОННЫЕ
В ПОТОКЕ НЕФТИ/НЕФТЕПРОДУКТОВ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ NEX XT SA**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 50-223-2015

и.р. 64648-16

Екатеринбург
2016

Предисловие

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

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ
Терентьев Г.И.

3 УТВЕРЖДЕНА
ФГУП “УНИИМ” 2016 г.

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Операции поверки.....	2
4 Средства поверки.....	2
5 Требования безопасности	3
6 Условия поверки и подготовка к ней.....	3
7 Проведение поверки	3
8 Оформление результатов поверки	10
Приложение А (рекомендуемое) Форма протокола поверки.....	11

**Государственная система обеспечения единства измерений
АНАЛИЗАТОРЫ СЕРЫ ОБЩЕЙ РЕНТГЕНАБСОРБЦИОН-
НЫЕ В ПОТОКЕ НЕФТИ/НЕФТЕПРОДУКТОВ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ NEX XT SA
Методика поверки**

МП 50-223-2015

Дата введения 2016-...-...

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы серы общей рентгеноабсорбционные в потоке нефти/нефтепродуктов при высоком давлении NEX XT SA (далее – анализаторы NEX XT SA), производимые фирмой “Applied Rigaku Technologies, Inc.”, США и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Анализаторы NEX XT SA предназначены для экспрессного измерения массовой доли серы общей в потоке нефти/нефтепродуктов в диапазоне массовых долей от 0,02 до 6,0 %.

Интервал между поверками – 2 года.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов

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

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений

ГОСТ 12.3.019-80 Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

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»

ОСПОРБ-99/2010 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности»

НРБ-99/2009 «Нормы радиационной безопасности».

3 Операции поверки

3.1 При проведении поверки анализаторов NEX XT SA выполняют операции, указанные в таблице 1.

3.2 При получении отрицательных результатов при проведении любой операции поверку прекращают, анализатор NEX XT SA 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	7.2	Да	Да
Проверка электрической прочности изоляции	7.2.1	Да	Нет
Проверка электрического сопротивления изоляции	7.2.2	Да	Нет
Определение характеристик погрешности измерений массовой доли серы общей	7.3	Да	Да

4 Средства поверки

Стандартные образцы (СО) массовой доли серы общей в минеральном масле – ГСО 8611-2004 (комплект SMO 10 (HL)). Аттестованные значения массовой доли серы в СО находятся в диапазоне от 0,1000 до 5,000 %. Границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 2,0$ % при $P=0,95$.

Стандартный образец массовой доли серы в минеральном масле с индексом SMO 10-0,02 из комплекта SMO 10 – ГСО 8610-2004. Аттестованное значение массовой доли серы в СО составляет 0,0200 %. Границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 3,0$ % при $P=0,95$.

Анализаторы рентгенофлуоресцентные лабораторные (например, анализатор с регистрационным номером в Государственном реестре средств измерений № 14921-07). Допускаются к поверке анализаторы рентгенофлуоресцентные лабораторные, прошедшие поверку в установленном порядке и прошедшие дополнительно калибровку с уточнением числовых значений характеристик погрешности. Характеристики погрешности анализатора рентгено-

флуоресцентного лабораторного, прошедшего калибровку, должны иметь относительную погрешностью не более 5,0 % в диапазоне измерений массовой доли серы общей от 0,02 до 0,20 % и не более 3,5 % в диапазоне измерений от 0,2 до 6,0 %.

Рабочая проба нефти/нефтепродукта, отобранная из нефтепровода в месте расположения анализатора NEX XT SA.

Мегаомметр М 4100/3, диапазон измерений сопротивления от 0 до 100 МОм, класс точности 1.

Прибор для испытаний электрической прочности изоляции УПУ-10, выходное напряжение от 0,2 до 10 кВ, пределы допускаемой относительной погрешности ± 4 %.

Примечание – Допускается применение других СО состава и средств измерений по метрологическим и техническим характеристикам не уступающим выше приведенным.

5 Требования безопасности

При проведении поверки соблюдают требования безопасности электрических испытаний и измерений согласно ГОСТ 12.3.019-80, требования «Межотраслевых правил по охране труда при эксплуатации электроустановок» ПОТ Р М-016-2001 РД 153-34.0-03.150-00, а также требования документов «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» ОСПОРБ-99/2010, «Нормы радиационной безопасности» НРБ-99/2009, а также указания по безопасности, изложенные в «Руководстве по эксплуатации» анализатора.

6 Условия поверки и подготовка к ней

6.1 При проведении поверки анализатора NEX XT SA соблюдают нормальные условия измерений по ГОСТ 8.395:

- температура окружающей среды, °С 23 \pm 5;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80.

6.2 Перед проведением поверки проводят подготовку анализатора NEX XT SA к работе в соответствии с «Руководством по эксплуатации».

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено:

- соответствие комплектности поверяемого анализатора NEX XT SA 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 анализатора NEX XT SA в соответствии с ЭД на анализатор.

7.2.2 Электрическую прочность изоляции первичных электрических цепей анализаторов NEX XT SA проверяют приложением синусоидального напряжения от прибора для испытания электрической прочности УПУ-10 между заземленными деталями анализатора и проводом испытываемой цепи в течение 1 мин, испытательное напряжение – не менее 1,5 кВ.

Испытательное напряжение прикладывают к замкнутым между собой контактами сетевой вилки и контакту заземления прибора. При этом электрическое питание должно быть отключено. Сетевые предохранители должны быть извлечены.

Подачу испытательного напряжения проводят со значения, не превышающего рабочего напряжения 220 В.

Повышение и понижение испытательного напряжения проводят плавно со скоростью, допускающей возможность снятия показаний вольтметра, но не более 100 В/с. Изоляцию выдерживают под действием испытательного напряжения в течение 1 мин. Затем напряжение снижают плавно до нуля.

Результаты испытаний считаются положительными, если не произошло электрического пробоя изоляции.

Проверку сопротивления изоляции первичных электрических цепей анализаторов NEX XT SA проводят мегомметром М 4100/3, при напряжении 500 В. Испытательное напряжение прикладывают к каждому контакту вилки сетевого питания 115/230 В и клемме «Земля» корпуса блока прибора. При этом электрическое питание должно быть отключено, сетевые предохранители должны быть вынуты. Измерение сопротивления проводить через 1 минуту после приложения испытательного напряжения.

Сопротивление изоляции должно быть не менее 20 МОм при нормальных климатических условиях.

7.2.3 Проверка программного обеспечения

Программное обеспечение с идентификационным наименованием NEX XT реализо-

вано в пользовательском интерфейсе Siemens TRI77B PLC Siemens S7-1200 и проверке не подлежит.

7.3 Определение характеристик погрешности измерений массовой доли серы общей

7.3.1 Поверку анализатора NEX XT SA по стандартным образцам (СО) массовой доли серы общей в минеральном масле, указанным в разделе 4, проводят при возможности вывода анализатора из технологической линии контроля потока нефти/нефтепродукта.

Перед заполнением проточной кюветы она промывается растворителем, например, нефразом.

Для поверки требуется не менее 0,5 дм³ стандартного образца одного номинала с аттестованными значениями массовой доли серы в диапазонах от 0,02 до 0,20 % и от 0,20 до 6,0 %. Поверку по СО допускается проводить по двум стандартным образцам с аттестованными значениями массовой доли серы общей в указанных диапазонах.

Поверку анализатора в j – ой точке диапазона измерений проводят в следующей последовательности.

7.3.1.1 Определение случайной составляющей относительной погрешности измерений.

Оператор в одинаковых условиях выполняет $n = 10$ измерений массовой доли серы общей в j -м СО из комплекта ГСО, указанного в разделе 4.

По результатам n измерений массовой доли серы общей в j -м СО, Y_{jk} , %, рассчитывают среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерений по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}, \quad (1)$$

где

$$\bar{y}_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{jk}. \quad (2)$$

Характеристику случайной составляющей погрешности измерений в относительной форме в j -ой точке диапазона рассчитывают в виде относительного СКО, S_{rj} , по формуле

$$S_{rj} = \frac{S_j}{y_j} \cdot 100. \quad (3)$$

Полученное значение СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений массовой доли серы общей на рентгеновском анализаторе NEX XT SA не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Характеристика погрешности измерений	Поддиапазоны измерений массовой доли серы общей, %	
	0,02-0,20	0,20-6,0
СКО случайной составляющей относительной погрешности, %	2,0	1,0
Пределы относительной погрешности, δ_j , при $P=0,95$, %	$\pm 5,0$	$\pm 3,5$

7.3.1.2 Определение относительной погрешности измерений

Для определения относительной погрешности измерений проводят оценку систематической составляющей погрешности измерений массовой доли серы общей.

Определение систематической составляющей погрешности измерений проводят по результатам измерения массовой доли серы общей в СО состава, полученными по 7.3.1.1.

Вычисляют разность между средним измеренным значением массовой доли серы общей в СО состава, полученным на поверяемом анализаторе NEX XT SA, \bar{y}_j , и значением массовой доли серы общей, указанным в паспорте на стандартный образец

$$\Delta_{Cj}(CO) = \left| \bar{y}_j - y_{\text{пасп}j} \right|, \quad (4)$$

и с учетом погрешности аттестованного значения j -го стандартного образца Δ_{COj} рассчитывают

$$\Delta_{Cj} = \pm (|\Delta_{Cj}(CO)| + |\Delta_{COj}|), \quad (5)$$

которую принимают за оценку систематической составляющей погрешности измерений на анализаторе NEX XT SA в j -ой точке диапазона измерений.

В относительной форме систематическую составляющую погрешности измерений массовой доли серы общей в j -ом стандартном образце (СО) на поверяемом анализаторе NEX XT SA рассчитывают по формуле

$$\delta_{Cj} = \frac{\Delta_{Cj}}{y_{\text{пасп}j}} \cdot 100. \quad (6)$$

Определение относительной погрешности измерений массовой доли серы общей в нефти/нефтепродукте проводят расчетным путем в следующей последовательности.

Сравнивают значения случайной и систематической составляющих погрешности измерений.

Если отношение $\frac{\Delta_{Cj}}{S_j} < 0,8$, то за значение погрешности измерений массовой доли серы общей в j -й точке диапазона измерений, Δ_j , принимают доверительные границы случайной составляющей погрешности измерений

$$\Delta_j = t \cdot S_j, \quad (7)$$

где t – коэффициент Стьюдента (при числе степеней свободы $n - 1$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, $t = 2,262$).

Если отношение $\frac{\Delta_{Cj}}{S_j} > 8$, то за значение погрешности измерений массовой доли серы общей в j -й точке диапазона измерений, Δ_j , принимают систематическую составляющую погрешности измерений

$$\Delta_j = \Delta_{Cj}. \quad (8)$$

В случае, если отношение $0,8 < \frac{\Delta_{Cj}}{S_j} < 8$, то значение погрешности в j -й точке диапазона измерений рассчитывают по формуле

$$\Delta_j = k_j \cdot S_{\Sigma j}, \quad (9)$$

где k_j – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности;

$S_{\Sigma j}$ – оценка суммарного СКО результата измерений.

Оценку суммарного СКО находят по формуле

$$S_{\Sigma j} = \sqrt{S_j^2 + S_{\Delta Cj}^2}, \quad (10)$$

где $S_{\Delta Cj}$ – оценка СКО систематической составляющей погрешности, %.

Оценку $S_{\Delta Cj}$ рассчитывают по формуле

$$S_{\Delta Cj} = \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \Delta_{Cj}^2}. \quad (11)$$

Коэффициент k_j вычисляют по формуле

$$k_j = \frac{t \cdot S_j + \Delta_{Cj}}{S_j + S_{\Delta Cj}} \quad (12)$$

Погрешность измерений массовой доли серы общей в j -ой точке диапазона измерений в относительной форме, %, рассчитывают по формуле

$$\delta_j = \frac{\Delta_j}{Y_{\text{ПАСП.}j}} \cdot 100. \quad (13)$$

Относительная погрешность измерений массовой доли серы общей в j -ой точке диапазона измерений на анализаторе NEX XT SA при поверке по стандартным образцам не должна превышать значений, указанных в таблице 2.

7.2.1 При отсутствии возможности вывода анализатора NEX XT SA из технологической линии контроля потока нефти/нефтепродукта, поверку его для подтверждения соответствия метрологическим требованиям проводят с использованием лабораторного рентгенофлуоресцентного анализатора, отвечающего требованиям раздела 4 методики поверки, и рабочей пробы нефти/нефтепродукта.

Для этого выполняют следующие операции:

- переводят анализатор NEX XT SA из автоматического режима работы в ручной;
- останавливают поток нефти/нефтепродукта, инициализируя закрытие обоих отсекающих клапанов;
- на поверяемом анализаторе NEX XT SA проводят два параллельных определения массовой доли серы в нефти/нефтепродукте;
- отбирают пробу нефти/нефтепродукта через ручной осушающий клапан. При этом первые 0,5 литра сливаемой нефти/нефтепродукта не отбирают. В качестве пробы берут вторые 0,5 литра нефти/нефтепродукта;
- отобранную пробу нефти/нефтепродукта анализируют на содержание серы общей на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе. Проводят два параллельных измерения массовой доли серы общей в отобранной рабочей пробе по ГОСТ Р 51947 (ASTM D 4294-98) «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

При выполнении измерений по ГОСТ Р 51947 рассчитывают расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей, полученными на анализаторе NEX XT SA и на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе в j – ой точке диапазона измерений по формуле

$$r_j = Y_{\max j} - Y_{\min j}, \quad (14)$$

где $Y_{\max j}$ – максимальное значение массовой доли серы общей, полученное по результатам измерений на анализаторе NEX XT SA (лабораторном анализаторе), %;

$Y_{\min j}$ – минимальное значение массовой доли серы общей, полученное по результатам измерений на анализаторе NEX XT SA (лабораторном анализаторе), %.

Расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей, найденные по формуле (14), не должны превышать значений, рассчитываемых по формуле раздела 10 ГОСТ Р 51947

$$r_j(\Pi) = 0,02894 \cdot (Y_{nj} + 0,1691), \quad (15)$$

$$r_j(\text{лаб}) = 0,02894 \cdot (Y_{\text{лаб},j} + 0,1691). \quad (16)$$

По рассчитанному по формуле (14) значению расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей находят значение СКО результата измерений на поточном анализаторе NEX XT SA по формуле

$$S_{nj} = \frac{r_{nj}}{2,77}, \quad (17)$$

которое не должно превышать значения СКО, приведенного в таблице 2 для соответствующего поддиапазона измерений.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений массовой доли серы общей на анализаторе NEX XT SA и обозначают его Y_{nj} , и среднее арифметическое значение результатов параллельных измерений массовой доли серы общей на лабораторном рентгенофлуоресцентном анализаторе и обозначают его $Y_{\text{лаб},j}$.

Оценку абсолютной погрешности результатов измерений массовой доли серы общей, выполняемых на анализаторе NEX XT SA в j – ой точке диапазона измерений, проводят по формуле

$$\Delta_{nj} = \left| Y_{\text{лаб},j} - Y_{nj} \right|. \quad (18)$$

Полученное значение Δ_{nj} переводят в относительную форму, δ_{nj} , %, по формуле

$$\delta_{nj} = \frac{\Delta_{nj}}{Y_{nj}} \cdot 100, \quad (19)$$

которое не должно превышать предела допускаемой относительной погрешности, δ_j , приведенного в таблице 2.

Если значение $\delta_{nj} \leq \delta_j$, то поверяемый анализатор NEX XT SA признают пригодным к применению.

7.2.2 В свидетельстве о поверке анализатора NEX XT SA, прошедшего поверку с использованием стандартных образцов утвержденного типа категории ГСО или лабораторного рентгенофлуоресцентного анализатора, на основании письменного заявления владельца средства измерения, как использующего его на меньшем числе поддиапазонов измерений, допускается указывать конкретное значение проверенного поддиапазона измерений массовой доли серы общей или конкретное числовое значение массовой доли серы общей, проверенное при поверке.

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 анализатор NEX XT SA 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».

Зав. лабораторией ФГУП «УНИИМ»



Г.И. Терентьев

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № _____

от « ____ » _____ 20__ г.

Наименование и тип прибора _____

Принадлежит _____

Дата выпуска, зав. № _____

Изготовитель _____

Средства поверки:

- стандартные образцы массовой доли серы общей в минеральном масле, комплект SMO 10 (HL) – ГСО 8611-2004. Аттестованные значения массовой доли серы общей в диапазоне от 0,0000 до 5,000 %, границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 2,0$ % при $P=0,95$;

- стандартные образцы массовой доли серы в минеральном масле – ГСО 8610-2004 (комплект SMO10). Аттестованные значения массовой доли серы в СО в диапазоне от 0,0000 (0,0005) до 0,1000 %, границы относительной погрешности аттестованного значения СО составляют $\pm 3,0$ % при $P=0,95$.

- анализатор рентгенофлуоресцентный лабораторный типа ..., номер по государственному реестру средств измерений № ..., зав. №, свидетельство о поверке № ..., выдано (кем ...), дата выдачи и срок действия, сертификат о калибровке № ..., выдано (кем ...), дата выдачи и срок действия; метрологические характеристики по результатам калибровки (диапазон измерений, пределы допускаемой погрешности измерений);

- рабочая проба нефти/нефтепродукта, отобранная из нефтепровода в месте расположения анализатора NEX XT SA и проанализированная им.

Условия поверки _____

Методика поверки _____

Наименование и шифр методики измерений _____

РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1 Внешний осмотр _____

2 Опробование _____

3 Определение погрешности измерений массовой доли серы общей по стандартным образцам состава

Таблица А.2

	Массовая доля серы общей, %	
	0,02-0,20	0,20-5,0 (6,0)
1		
2		
...		
10		
Среднее		
СКО		
СКО относительное, %		
Погрешность		
Погрешность отн., %		

Выводы: полученные значения случайной составляющей относительной погрешности (СКО относительное) и относительной погрешности измерений массовой доли серы общей в исследованных точках диапазона измерений не превышают (превышают) величин, указанных в таблице 2 настоящей методики поверки.

4 Определение погрешности измерений массовой доли серы общей в потоке по рабочей пробе нефти/нефтепродукта, проанализированной анализатором NEX XT SA (А) и лабораторным рентгенофлуоресцентным анализатором (Б).

Таблица А.1

Результаты измерений массовой доли серы, %			$r_j, \%$	$r_{расч,j}, \%$	$S_{пj}, \%$	$\delta_{пj}, \%$	$\delta_j, \%$
Y_{1j}	Y_{2j}	Среднее значение					
А							
Б							

Выводы: Расхождения между результатами параллельных измерений массовой доли серы общей, найденные по формуле (14), не превышают (превышают) значений, рассчитываемых по формуле раздела 10 ГОСТ Р 51947, полученные значения СКО случайной составляющей относительной погрешности и относительной погрешности измерений массовой доли серы общей в исследованной точке диапазона измерений не превышают (превышают) вели-

чин, указанных в таблице 2 настоящей методики поверки.

Заключение:

Анализатор NEX XT SA, заводской номер годен (не годен) к применению.

Выдано свидетельство о поверке (извещение о не пригодности)

№ _____ от _____ .

Срок действия свидетельства до _____ .

Поверитель

(Ф. И. О.)

Организация, проводившая поверку