

СОГЛАСОВАНО

Главный метролог

ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»

В. А. Лапшинов

М.п. «17» января 2024 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Система непрерывного мониторинга летучих органических соединений SCS-900VII

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-282-2024

1. Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на систему непрерывного мониторинга летучих органических соединений SCS-900VII (далее – система), предназначенную для непрерывного мониторинга летучих органических соединений (бензол, пропан, сероводород) в выбросах дымовых газов из стационарных источников загрязнения или окружающего воздуха на ПАО «НЛМК».

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

1.3 При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается:

- передача единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, а также флуоресценции в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов, утвержденной приказом Росстандарта № 1569 от 07 августа 2023 г., подтверждающей прослеживаемость к ГЭТ 196-2023;
- передача единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических и неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических и элементорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта от 10 июня 2021 г. № 988, подтверждающей прослеживаемость к ГЭТ 208-2019.

1.4 Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки - косвенное измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой стандартным образцом.

2. Перечень операций поверки средства измерений

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

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	7
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	8
2.1 Контроль условий поверки	да	да	8.1
2.2 Подготовка к поверке средства измерений	да	да	8.2
2.3 Опробование средства измерений	да	да	8.3
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	9
4 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10
4.1 Определение предела детектирования	да	да	10.1
4.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика)	да	да	10.2
4.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по	да	да	10.3

Наименование операции поверки	Обязательность проведения операции при поверке		Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной	периодической	
площади пика) за 48 часов непрерывной работы			

2.2 Не предусмотрено проведение периодической поверки в сокращённом объёме.

3. Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки соблюдаются следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды

от 15 до 25 °C;

диапазон атмосферного давления

от 86 до 106 кПа;

относительная влажность воздуха

до 90 %

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие техническое образование, изучившие Руководство по эксплуатации системы и имеющие навыки работы с системой.

4.2 Для получения результатов измерений, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего (эксплуатирующего) систему (под контролем поверителя).

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 7, 8, 9 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	<p>Средство измерений:</p> <ul style="list-style-type: none"> - температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 15 °C до 25 °C с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ °C; - атмосферного давления в диапазоне от 86 до 106 кПа, с абсолютной погрешностью: $\pm 0,3$ кПа - относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 до 90 % с погрешностью ± 2 % 	Измеритель влажности и температуры ИВТМ-7 (рег. № 71394-18)
п. 10 Определение метрологических характеристик	<p>Стандартные образцы (СО) единиц массовой концентрации компонентов в растворах и материалах от $1 \cdot 10^{-5}$ до 100 г/дм^3 молярной концентрации компонентов в растворах. Доверительные границы относительной погрешности (при доверительной вероятности 0,95) составляют от 20 до 4 % – рабочие эталоны в соответствии с приказом Росстандарта №988 от 10 июня 2021 г.</p> <p>Стандартные образцы (СО)/ меры единиц массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ до 99,99% (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99 г/дм^3 (от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2 моль/дм³) в жидких и твердых веществах и материалах. Доверительные границы относительной погрешности (при доверительной</p>	Государственные стандартные образцы (характеристики приведены в Приложении Б)

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	вероятности 0,95) составляют от 0,3 до 15%. – рабочие эталоны в соответствии с приказом Росстандарта №1569 от 07 августа 2023 г	

Примечания:

- 1) Сведения о результатах поверки эталонов единиц величин и СИ, применяемых при поверке, должны быть внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.
- 2) Поверочные смеси должны иметь действующие паспорта

5.2 Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены требования безопасности, приведенные в Руководстве по эксплуатации.

6.2 При проведении поверки система должна быть надежно заземлена.

7. Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре проверяют:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на процесс поверки системы;
- правильность установки системы;
- соответствие комплектации системы, согласно эксплуатационной документации на неё;
- правильность подключения технологических газов и соответствие их характеристик требованиям по чистоте;
- возможность идентификации средства измерений по маркировке;
- исправность органов управления, настройки и коррекции.

7.2 Результат внешнего осмотра считается положительным, если система соответствует требованиям, перечисленным в п. 7.1.

8. Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Контроль условий поверки выполняют в соответствии с п. 3.1

8.2 Подготовка к поверке средства измерений

8.2.1 При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- Ознакомиться с эксплуатационной документацией на систему, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки.
- Убедиться, что система подготовлена к работе согласно указаниям Руководства по эксплуатации.
- Убедиться, что выполнены мероприятия по обеспечению условий безопасности.
- Убедиться, что поверочные смеси выдержаны при температуре поверки не менее 24 ч.
- Подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации.

8.3 Опробование средства измерений

8.3.1 Включить систему, дождаться выхода на рабочий режим (все подключения и задание режимов работы выполнить в соответствии с эксплуатационной документацией).

8.3.2 Провести одно измерение.

8.3.3 Результат опробования системы считается положительным, если значение измерения по п. 8.3.2 удовлетворительно и информация о неисправностях отсутствует. Если это условие не

выполняется, систему признают непригодной к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

Определение номера версии ПО осуществляется путем последовательного выбора окон/команд меню: homepage → configure → system Setup.

Начальное и конечное окно показаны на рисунках 1 и 2.

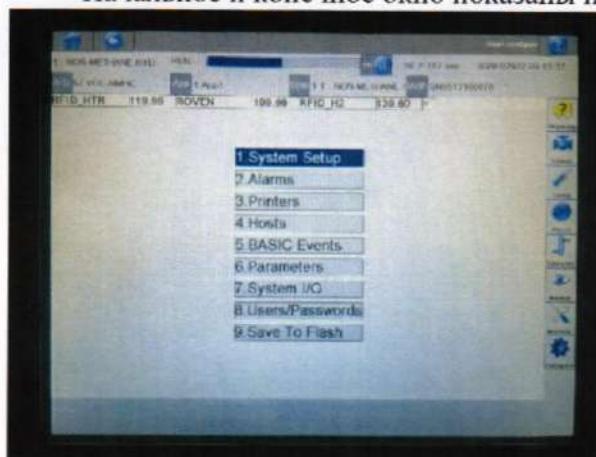


Рисунок 1 – Домашняя страница (homepage)

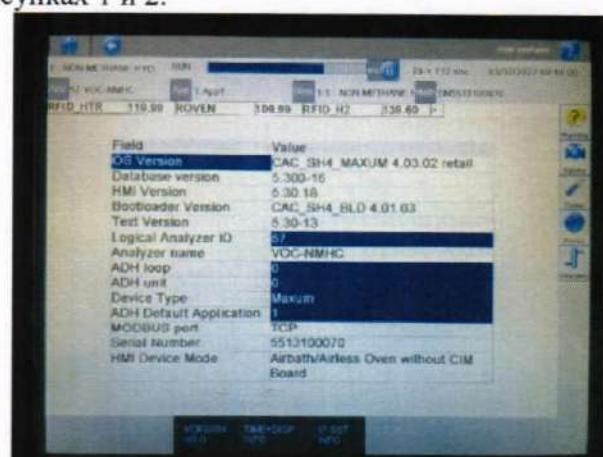


Рисунок 2 – Окно с идентификационными данными ПО

9.2 Результат подтверждения соответствия программного обеспечения считается положительным, если номер версии программного обеспечения системы соответствует указанному в описании типа средств измерений. Если это условие не соблюдается, систему признают непригодной к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10. Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.1 Определение предела детектирования

10.1.1 Для определения предела детектирования источники ГСО (в соответствии Таблицей Б.1 приложения Б – для дозирования пробы мембранными клапанами; или в соответствии Таблицей Б.3 приложения Б – для дозирования пробы клапаном ввода жидкой пробы) подключают к системе. При запуске системы осуществляется автоматический отбор пробы. Расход газа-носителя определяют по показаниям внешнего расходомера.

10.1.2 Воспроизводят хроматограмму на дисплее/принтере.

10.1.3 По полученной хроматограмме определяют площадь пика контрольного вещества (далее – S), выраженную в соответствующих для каждого детектора единицах (мВ·с, пА·с).

10.1.4 Пределы детектирования вычисляют по формулам:

Тип детектора	Формула	Размерность	Номер формулы
ДТП	$C_{min} = \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S \times Q}$	г/см ³	(1)
ПИД	$C_{min} = \frac{2 \times \Delta_x \times G}{S}$	г/с	(2)
ПФД	$C_{min} = \frac{2 \times \Delta_x \times G_S}{S}$	г/с	(3)

Где C_{min} – предел детектирования (г/см³, г/с);

Δ_x - уровень шума, определяемый на ровном участке рабочей хроматограммы (не в зоне пика);

G - масса введенного контрольного вещества, для газообразных проб рассчитанная по формуле (4) и для жидких проб по формуле (8), выраженная в граммах;

Q - объёмный расход газа-носителя, см³/с;

S - площадь пика;

H - высота пика.

10.1.5 Для проверки допускается использование как газовой, так и жидкой пробы.

10.1.6 При использовании газовой пробы масса контрольного компонента определяется по следующим формулам:

- для детекторов ДТП, ПИД по формуле (4):

$$G = V_r \frac{0,01 \times P \times M \times C_r}{R(t+273) \cdot K_d} , \quad (4)$$

- для детектора ПФД по формуле (5):

$$G = V_r \frac{0,01 \times P \times M \times C_r}{R(t+273) \cdot K_d} \times K_s, \quad (5)$$

Где

V_r — объем газовой пробы согласно эксплуатационной документации, см³;

P — атмосферное давление, Па;

M — молярная масса компонента, г/моль

Например, для пропана M= 44,097 г/моль, для сероводорода M= 34,082 г/моль, для метана M= 16,04 г/моль;

C_r — молярная доля контрольного вещества в газовой смеси, %;

R — универсальная газовая постоянная, R = 8,314·10⁶ Па·см³/(моль·К);

t — температура окружающей среды, °C;

K_s - коэффициент, учитывающий содержание серы в контрольном веществе, вычисляемый по формуле (6):

$$K_s = \frac{32,065 \cdot n_s}{M} \quad (6)$$

Где:

32,065 — относительная атомная масса серы, г/моль,

n_s — количество атомов серы в контрольном веществе,

M — молярная масса компонента, г/моль.

Например, для метафоса K_s равен 0,12;

K_d - коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока), рассчитывающийся по формуле (7):

$$K_d = 1 + \frac{V_c}{V_k} \quad (7)$$

Где V_c — расход газа-носителя по линии сброса пробы, см³/мин,

V_k — расход газа-носителя через колонку, см³/мин.

В остальных случаях K_d = 1.

10.1.7 При использовании жидкой пробы масса контрольного компонента определяется по формуле (8)

$$G = \frac{C_k \cdot V \cdot K}{K_d}, \quad (8)$$

Где:

C_k — массовая концентрация контрольного вещества в смеси (в случае жидких проб), г/см³.

V — объем введенной контрольной смеси, см³;

K — коэффициент, учитывающий содержание фосфора, азота и серы в метафосе, равный соответственно 0,118; 0,053 и 0,122. В остальных случаях коэффициент принимают равным единице.

K_d - коэффициент деления пробы, который используется при работе со сбросом пробы (делением потока) и рассчитывается по формуле (7). В остальных случаях $K_d = 1$.

10.1.8 Результат определения предела детектирования считается положительным, если полученное значение предела детектирования C_{min} для поверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1. В противном случае, систему признают непригодной к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.2 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика)

10.2.1 Определение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) следует проводить после выхода системы на режим.

10.2.2 На вход системы подают поверочную смесь (в соответствии Таблицей Б.1 приложения Б – для дозирования пробы мембранными клапанами; или в соответствии Таблицей Б.3 приложения Б – для дозирования пробы клапаном ввода жидкой пробы) и продувают линию подачи пробы. Регистрируют хроматограмму, фиксируют значения выходного сигнала. Смесь вводят не менее 5 (от 5 до 10) раз.

Примечание - Допускается проводить периодическую поверку с использованием поверочной смеси с значением молярной доли компонентов или с массовой концентрацией компонентов, близким к значению молярной доли или массовой концентрации компонентов в анализируемой смеси.

10.2.3 Фиксируют площадь пика контрольного компонента (далее – S_i).

10.2.4 При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.2.5 Рассчитывают относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала, выраженное в процентах (по площади пика) по формуле (9)

$$S_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}} \quad (9)$$

где n - число полученных результатов измерений

\bar{S} - среднеарифметическое значение площади пика, $\text{г}/\text{с}, \text{г}/\text{см}^3$

10.2.6 Результат определения относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) считается положительным, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала (по площади пика) S_s для поверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1. Если это условие не соблюдается, систему признают непригодной к применению, дальнейшие операции поверки не производят.

10.3 Определение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы

Внимание! Необходимо убедиться, что запаса газа-носителя будет достаточно для работы системы в течение не менее 48 часов.

10.3.1 Определение изменения выходного сигнала следует проводить после выхода системы на режим.

10.3.2 После проведения операций по п. 10.2 через 48 ч работы системы измерения повторяют, фиксируют значение выходного сигнала и вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала.

10.3.3 Рассчитывают относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы по формуле (10)

$$\delta = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (10)$$

где \bar{x}_i – среднее арифметическое значение параметров выходного сигнала в начальный момент времени.

\bar{x} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала через 48 часов.

10.3.4 Результат определения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы считается положительным, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за 48 часов непрерывной работы для поверяемого детектора не превышает значения, указанного в таблице А.1. Если это условие не соблюдается, систему признают непригодной к применению.

11. Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений.

11.2 Результаты поверки системы подтверждаются сведениями, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком, установленным действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

11.3 По заявлению владельца системы или лица, представившего ее на поверку, положительные результаты поверки оформляют свидетельством о поверке по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений, заверяемой подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки.

11.4 По заявлению владельца системы или лица, представившего ее на поверку, отрицательные результаты поверки оформляют извещением о непригодности к применению средства измерений по форме, установленной в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений.

Ведущий инженер по метрологии ЛОЕИ
ООО «ПРОММАШ ТЕСТ Метрология»


Г.С. Володарская

Приложение А
(обязательное)

Таблица А.1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Контрольное вещество	Значение		
		ДТП	ПИД	ПФД
Относительное среднеквадратическое отклонение выходного сигнала (по площади пика), %, не более	Бензол	2,0	2,0	-
	Пропан	2,0	2,0	-
	Сероводород	-	-	4,0
Пределы допускаемого значения относительного изменения выходного сигнала (по площади пика) за цикл измерений 48 часов, %	Бензол	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	-
	Пропан	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	-
	Сероводород	-	-	$\pm 4,0$
Предел детектирования, не более	Бензол	$0,5 \cdot 10^{-10} \text{ г/см}^3$	$0,5 \cdot 10^{-13} \text{ г/с}$	-
	Пропан	$0,5 \cdot 10^{-10} \text{ г/см}^3$	$1 \cdot 10^{-12} \text{ г/с}$	-
	Сероводород	-	-	$3 \cdot 10^{-12} \text{ г/с}$

Приложение Б
(обязательное)

Таблица Б.1 – Контрольные вещества, используемые при поверке

Детектор	Контрольное вещество	Объёмная доля компонента, %	Относительная погрешность, %, не более
ДТП	Пропан	от 0,10 до 1,0	±10
ПИД	Сероводород	от 10^{-4} до 10^{-2}	±10

При проведении поверки системы с клапаном ввода жидкой пробы могут использоваться поверочные смеси веществ, указанных в таблице Б.2.

Таблица Б.2 – Стандартные образцы (газы), используемые при поверке

№ ГСО	Наименование	Контрольные вещества
8418-2003	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-1)	сероводород
10771-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан, сероводород
10772-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан, сероводород
10773-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	пропан, сероводород
10539-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-0)	пропан, сероводород
10540-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-1)	пропан, сероводород
10541-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе углеводородных газов (УВ-М-2)	пропан, сероводород
10521-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-2)	пропан, сероводород
10522-2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-3)	пропан, сероводород
10506-2014	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -Ю-1)	пропан, сероводород
10510-2014	СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1)	пропан, сероводород
10536-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-0)	сероводород
10537-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-1)	сероводород
10538-2014	СО состава искусственной газовой смеси на основе серосодержащих газов (СС-М-2)	сероводород
10771-2016	СО состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами (СС-ВНИИМ-ЭС)	сероводород
10868-2016	СО состава искусственной газовой смеси C ₃ H ₈ /He	пропан

Таблица Б.3 – Поверочные жидкые смеси, используемые при поверке

Тип детектора	Контрольное вещество	Растворитель	Содержание определяемого компонента, %
ДТП, ПИД	бензол	толуол	от 0,05 до 10,0

Допускается использование поверочных смесей, аттестованных по результатам лабораторного анализа.

Таблица Б.4 – Стандартные образцы (жидкие), используемые при поверке

№ ГСО	Наименование	Контрольные вещества
11988-2022	СО состава бензола (БЗЛ-ВНИИМ-ЭС)	бензол
7141-95	СО состава бензола	бензол
7141-95М	СО состава растворов бензола в метаноле (набор 4/OP)	бензол
10185-2013	СО массовой и объемной доли бензола в нефтепродуктах (СО МОДБ-ПА)	бензол

Таблица Б.5 – Чистые вещества, используемые при поверке

НД	Наименование	Контрольные вещества
ГОСТ 5789-78	толуол «чда»	толуол