



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ И ВАКУУМА»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

АО «НИЦПВ»

«НИЦПВ»


Д.М. Михайлюк

« 21 » июня 2024 г.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
Анализаторы ЯМР характеристик кернов**

**Методика поверки
МП ДИ23-27-2024**

г. Москва

2024

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на анализаторы ЯМР характеристик кернов (далее - анализаторы) моделей MesoMR12-060H-I, MacroMR12-150H-I, изготовленные «Suzhou Niumag Analytical Instrument Corporation», КНР, и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Методика поверки обеспечивает прослеживаемость поверяемых анализаторов к Государственному первичному эталону единицы массы - килограмма ГЭТ 3-2020, согласно государственной поверочной схеме, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04.07.2022 г. № 1622.

Поверка анализаторов выполняется методом прямых измерений при использовании весов, как средств измерений, в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений массы.

2. ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1 – Операции, выполняемые при проведении поверки

№ п/п	Наименование операции	Раздел	Обязательность проведения операций при	
			первичной поверке	периодической поверке
1	Внешний осмотр	7	да	да
2	Подготовка к поверке и опробование анализатора	8	да	да
3	Проверка программного обеспечения	9	да	да
4	Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	10	да	да
5	Определение нижнего предела измерения массовой доли воды в исследуемой пробе	10.1	да	да
6	Определение отношения сигнал/помеха	10.2	да	да
7	Определение относительной погрешности измерений массовой доли воды в исследуемой пробе	10.3	да	да

3. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

3.1. При проведении поверки применяются средства поверки, вспомогательное оборудование и химические реактивы, указанные в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Средства поверки, используемые при поверке

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п.6	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 15 °С до 25 °С с абсолютной погрешностью $\pm 1,0$ °С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 75 %, с абсолютной погрешностью ± 3 %	Приборы комбинированные Testo 608-H1, Testo 608-H2, Testo 610, Testo 622, Testo 623, модификации Testo-622 (рег. № 53505-13)
п. 10	Весы с ценой деления не более 1 мг и класса точности I	Весы неавтоматического действия HR-150AZG, рег. №74163-19 – далее ПО-1

Таблица 3 – Рекомендуемое вспомогательное оборудование и химические реактивы, используемые при поверке

Обозначение вспомогательного оборудования в данной методике поверки	Наименование и тип вспомогательного оборудования	Основные технические характеристики вспомогательного оборудования	Номер пункта по методике поверки
ВО-1	Шприц	Рабочий объем 20 мл	10
	Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 – далее «дистиллированная вода»	Вода дистиллированная с удельной электрической проводимостью: при 20 °С не более $4,3 \cdot 10^{-4}$ См/м; при 25 °С не более $5,1 \cdot 10^{-4}$ См/м.	10
ВО-2	Виала с герметичной крышкой, выполненной из тефлона или другого материала, не дающего ЯМР-сигнала	Рабочий объем 20 мл	10
ВО-3	Стекланный цилиндр с диаметром, немного меньше приемного отверстия ЯМР-датчика	-	10

3.2. Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, поверенные средства измерений утвержденного типа, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблицах 2 – 3.

4. ТРЕБОВАНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

4.1. При проведении поверки должны соблюдаться требования ГОСТ 12.3.019-80 «Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности».

4.2. Должны соблюдаться «Правила устройства электроустановок», утвержденные приказом Минэнерго РФ от 08.07.2002г. № 204.

5. ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

Операции поверки проводятся юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями, аккредитованными в установленном порядке.

5.1. К проведению поверки допускаются лица:

5.1.1. имеющие опыт работы с анализаторами;

5.1.2. прошедшие обучение;

5.1.3. изучившие руководство по эксплуатации прибора и методику его поверки.

6. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1. При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

6.1.1. диапазон температуры окружающей среды, °C от +22 до +25;

6.1.2. относительная влажность воздуха, % от 30 до 75.

7. ВНЕШНИЙ ОСМОТР

7.1. При внешнем осмотре установить:

7.1.1. соответствие комплектности (без запасных частей и инструмента), указанной в руководстве по эксплуатации анализатора;

7.1.2. надёжность крепления соединительных элементов;

7.1.3. отсутствие повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность и метрологические характеристики анализатора;

7.1.4. наличие серийного номера и товарного знака фирмы-изготовителя.

8. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА

8.1. Подготовку анализатора к работе провести в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.2. Перед проведением поверки анализатор должен быть выдержан во включенном состоянии не менее 12 часов.

8.3. До начала поверки дистиллированная вода по п.3.1 должна быть выдержана в помещении, где проводится поверка, не менее 2 часов.

8.4. В соответствии с руководством по эксплуатации убедиться в наличии связи между управляющей ПЭВМ и анализатором.

9. ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

9.1. Для идентификации программного обеспечения анализатора необходимо:

9.1.1. Запустить все программы, входящие в комплект поставки;

9.1.2. Анализатор считается прошедшим операцию проверки ПО с положительным результатом, если идентификационные признаки ПО, отображаемые в главном окне при загрузке ПО для Niumag NMR Analyzing System и в верхнем левом углу окна загруженного ПО для Niumag NMR Core Analysis System совпадают со значениями ПО, приведенными в таблице 4.



Рисунок 1 – Вид окна с версией ПО для Niumag NMR Analyzing System

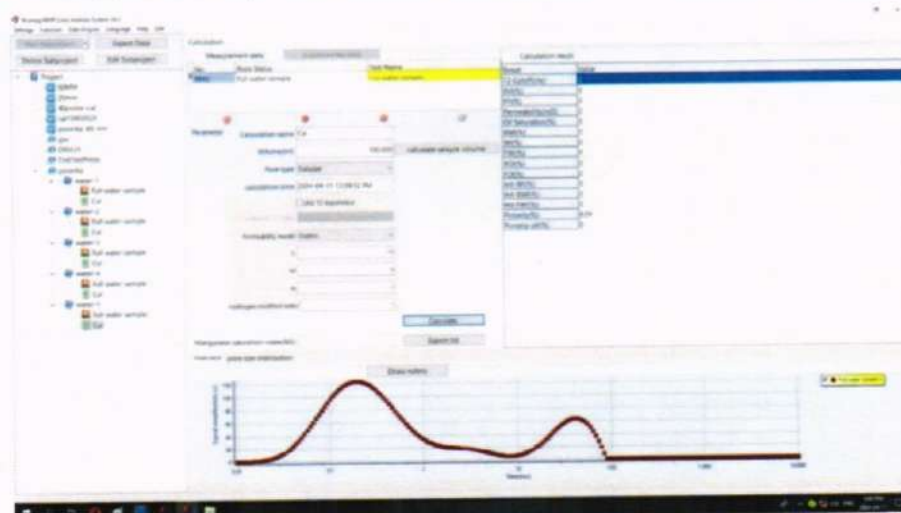


Рисунок 2 - Вид окна с версией ПО для Niumag NMR Core Analysis System

Таблица 4 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение	
	Встроенное ПО	
Идентификационное наименование ПО	Niumag NMR Analyzing System	Niumag NMR Core Analysis System
Номер версии (идентификационный номер) ПО ¹⁾	4.X	4.X
Цифровой идентификатор ПО	-	-

¹⁾ X – цифра от 0 до 9.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1. Определение нижнего предела измерений массовой доли воды в исследуемой пробе.

10.1.1. Установить в датчик пустой цилиндр (ВО-3) с пустой виалой (ВО-2) и провести измерение ЯМР-сигнала. На дисплее должен наблюдаться сигнал/помеха (рисунок 3).



Рисунок 3 – Сигнал/помеха

10.1.2 Используя весы (ПО-1) и шприц (ВО-1), залить в виалу (ВО-2) дистиллированную воду массой $(0,1 \pm 0,05)$ г, что соответствует нижней границе диапазона измерений. Поместить виалу (ВО-2) на дно стеклянного цилиндра (ВО-3) и установить цилиндр в датчик до упора. Убедиться в наличии ЯМР-сигнала (рисунок 4) для подтверждения возможности измерений на нижней границе диапазона измерений.



Рисунок 4 – ЯМР-сигнал

10.2. Определение отношения сигнал/помеха

10.2.1 Запустить программу Niumag NMR Analyzing System. В поле Sequence ID выбрать последовательность Q-FID. Установить в прибор стеклянный цилиндр с виалой с 4-6 мл дистиллированной воды.

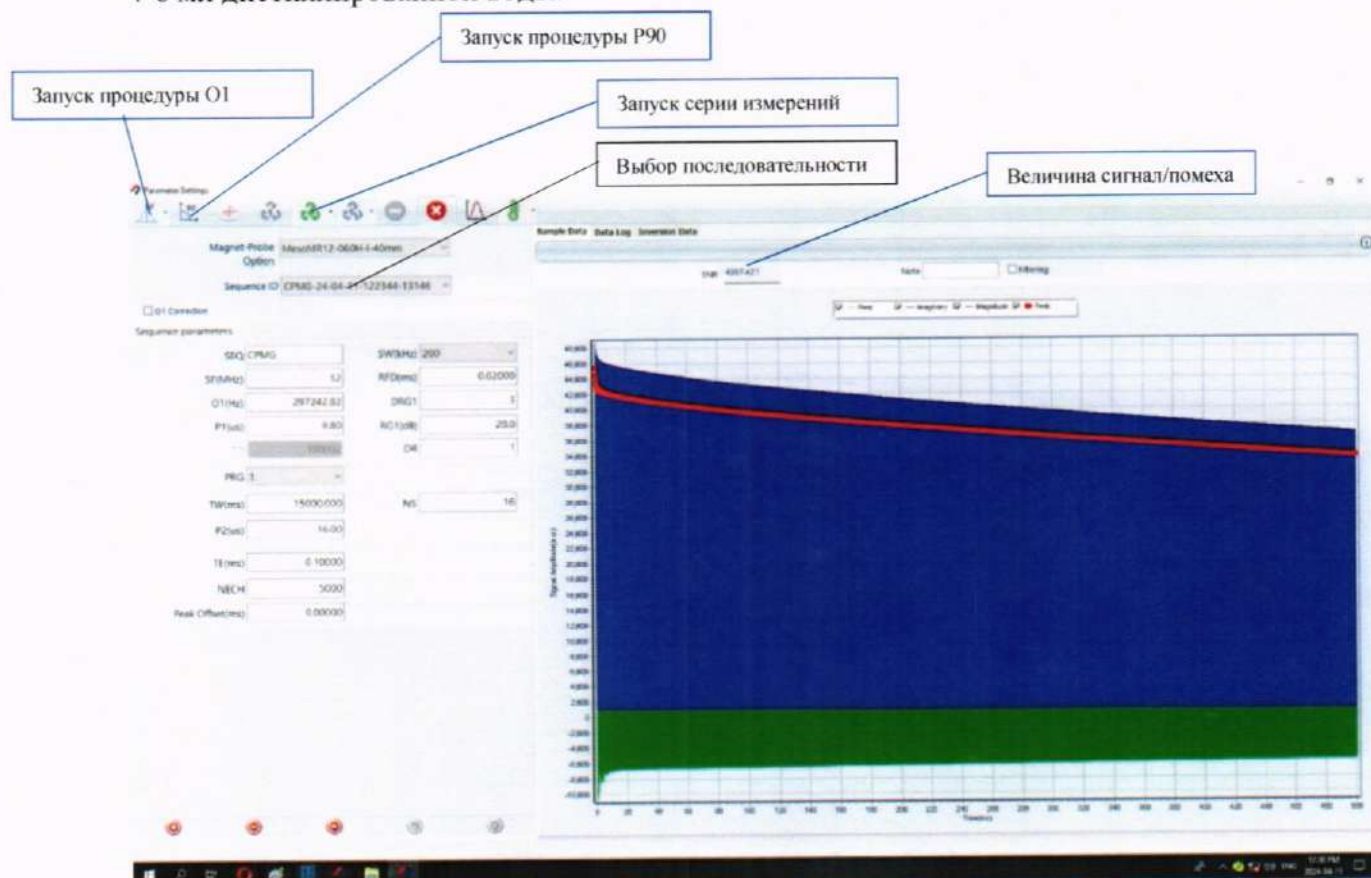


Рисунок 5 – Измерение отношения сигнал/помеха

10.2.2 Нажмите на иконку SF. Прибор автоматически выполнит процедуру O1 – поиск текущей резонансной частоты.

10.2.3 Нажмите на иконку 90°. Прибор автоматически выполнит процедуру P90 – подбор оптимальной длительности импульсов P90 и P180.

10.2.4 Выберите импульсную последовательность CPMG и установите параметры измерения в соответствии с рисунком 3. Нажмите на иконку запуска серии измерений. После завершения измерения в поле CPMG появится величина отношения сигнал/помеха, она должна быть не ниже 3000.

10.3 Определение относительной погрешности измерений массовой доли воды в исследуемой пробе

Перед проведением процедуры определения относительной погрешности измерений массовой доли воды в исследуемой пробе, необходимо провести процедуру калибровки, в соответствии с приложением А к настоящей методике поверки.

10.3.1. Используя весы и шприц (ВО-1), залить в ёмкость (ВО-2) дистиллированную воду массой $(0,5 \pm 0,1)$ г, зарегистрировать по показаниям весов значение массы воды m_1 (в граммах) с точностью не хуже, чем до 3-го знака после запятой.

Поместить пробу в анализатор и провести три измерения объемного содержания воды. При заполнении таблицы свойств пробы в поле Volume (ml) всегда вводить 100. Результат отобразится в поле Porosity (%), что соответствует объему воды в мл (рисунок 6). Зарегистрировать полученный результат (в мл) как $(V_{NMR})_{1,j}$, где $j=1, \dots, N$, $N=3$ – число ЯМР-измерений пробы.

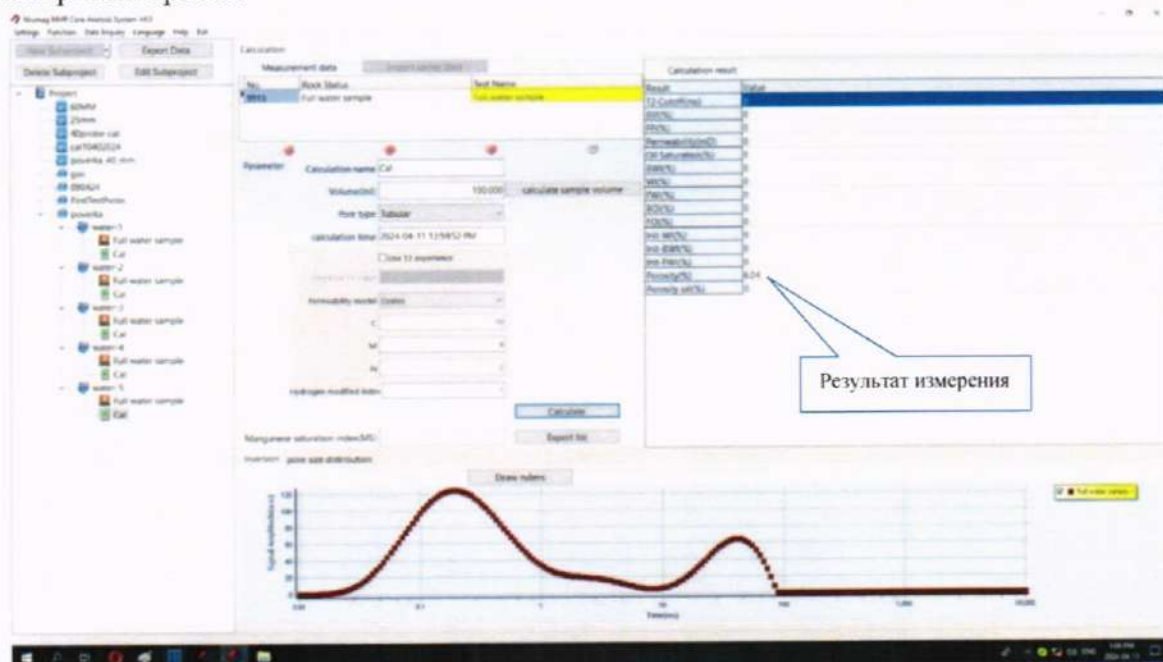


Рисунок 6 – Место отображения результата измерения в окне программы

10.3.2. Используя весы и шприц (ВО-1), залить в ёмкость (ВО-2) дистиллированную воду массой $(7,5 \pm 0,1)$ г, зарегистрировать по показаниям весов значение массы воды m_2 (в граммах) с точностью не хуже, чем до 3-го знака после запятой. Поместить пробу в ЯМР-релаксометр и провести три измерения объемного содержания воды, зарегистрировать полученный результат (в мл) как $(V_{NMR})_{2,j}$, где $j=1, \dots, N$, $N=3$ – число ЯМР-измерений пробы.

10.3.3. Используя весы и шприц (ВО-1), залить в ёмкость (ВО-2) дистиллированную воду массой $(14,5 \pm 0,1)$ г, зарегистрировать по показаниям весов значение массы воды m_3 (в граммах) с точностью не хуже, чем до 3-го знака после запятой. Поместить пробу в ЯМР-релаксометр и провести три измерения объемного содержания воды, зарегистрировать полученный результат (в мл) как $(V_{NMR})_{3,j}$, где $j=1, \dots, N$, $N=3$ – число ЯМР-измерений пробы.

10.3.4. Рассчитать соответствующие массовые доли (выраженные в %) по формуле

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{макс}}} \times 100$$

где $m_{\text{макс}} = 15$ г, $i = 1, \dots, 3$ – номер пробы.

10.3.5. Определить коэффициенты линейной регрессии вида $V_{NMR} = a^* \cdot w + b^*$ по формулам

$$a^* = \frac{3 \sum_{i=1}^3 w_i V_i - \left(\sum_{i=1}^3 w_i \right) \sum_{i=1}^3 V_i}{3 \sum_{i=1}^3 w_i^2 - \left(\sum_{i=1}^3 w_i \right)^2}$$

$$b^* = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 V_i - a^* \sum_{i=1}^3 w_i \right)$$

где $V_i = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (V_{NMR})_{i,j}$

10.3.6 Рассчитать массовые доли (выраженные в %), определенные методом ЯМР, по формуле

$$(w_{NMR})_{i,j} = \frac{(V_{NMR})_{i,j} - b^*}{a^*}$$

10.3.7. Определить относительную погрешность измерений массовой доли воды в исследуемой пробе для каждого измерения в % по формуле

$$\delta_{i,j} = \frac{(w_{NMR})_{i,j} - w_i}{w_i} \cdot 100$$

10.4. Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

10.4.1. Результаты определения относительной погрешности измерений массовой доли воды для каждой пробы считать положительными, если величина относительной погрешности $\delta_{i,j}$ не превышает $\pm 10 \%$.

11. Оформление результатов поверки

11.1. Результаты поверки оформляются протоколом, который хранится в организации, проводившей поверку.

11.2. Анализатор, удовлетворяющий требованиям настоящей методики, признают годным к применению. Сведения о результатах поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Свидетельство о поверке оформляется в соответствии с требованиями нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. Знак поверки наносится в виде оттиска поверительного клейма на свидетельство о поверке анализатора.

11.3. При отрицательных результатах поверки анализатор запрещают к применению и выдают извещение о непригодности по установленной форме.

Приложение А (рекомендуемое)

Калибровка анализатора

В соответствии с руководством по эксплуатации выполните калибровку анализатора по трем точкам – $(1 \pm 0,5)$, $(5 \pm 0,5)$ и $(10 \pm 0,5)$ мл дистиллированной воды. Во всех случаях в поле Porosity следует вводить реальное количество воды в пробе, а в поле Volume – 100 мл (см. рис. А 1).

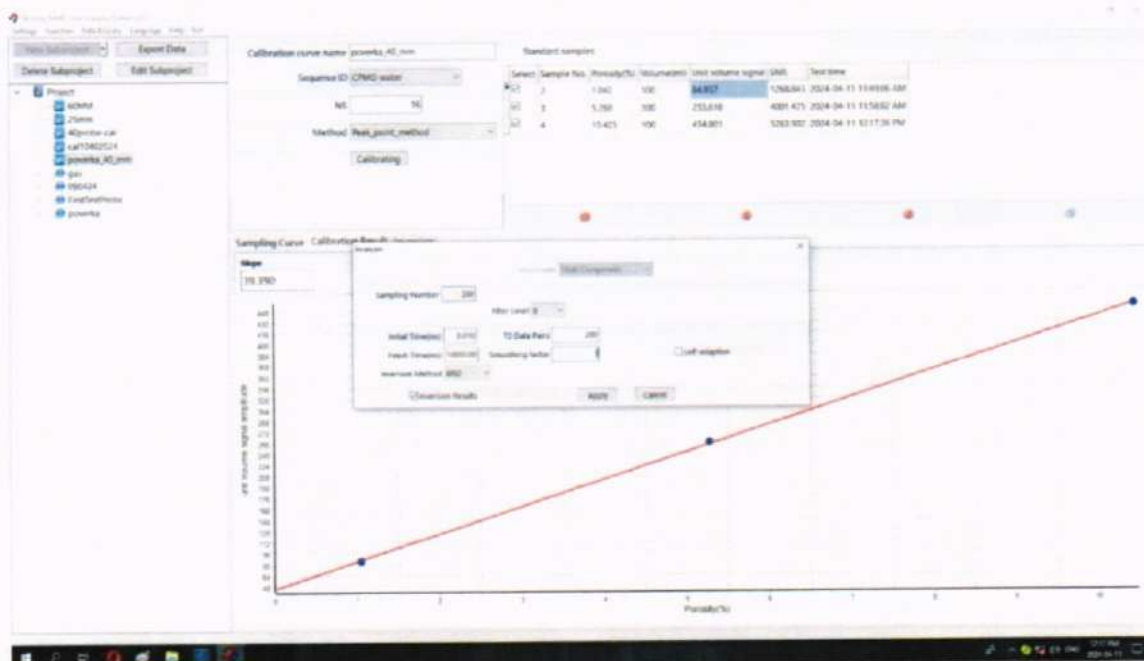


Рисунок А1 – Параметры калибровки

После измерения последней пробы на дисплее появится кривая калибровки (Рисунок А2). Коэффициент корреляции должен быть не менее 0,999.

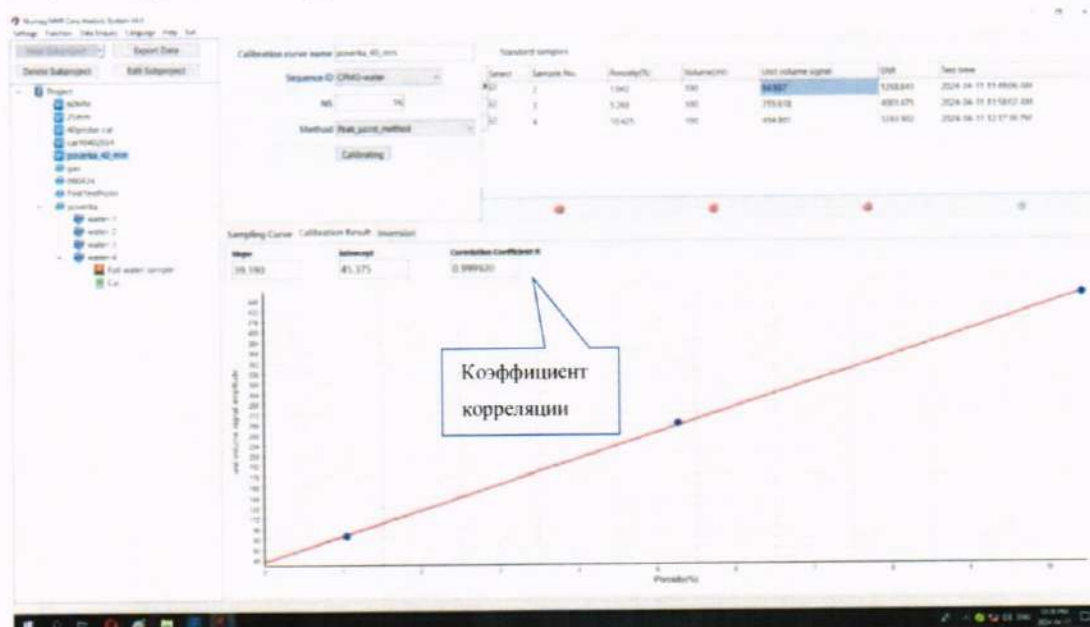


Рисунок А2 – Кривая калибровки