



Taratura di analizzatori e gascromatografi

IGQ-24-06

REV.	Data	DESCRIZIONE DELLE VARIAZIONI	
A	25.08.03	Prima Redazione	
25.08.03		25.08.03	
data	firma	data	Firma
APPROVATO DA RGQ		EMESSO DA RGQ	



0. INDICE DELLA ISTRUZIONE

Paragrafo	TITOLO
0	INDICE DELLA ISTRUZIONE
1.0	SCOPO ED APPLICABILITÀ
2.0	RIFERIMENTI
3.0	CLASSIFICAZIONE DEGLI STRUMENTI ANALITICI
3.1	Strumenti analitici con segnale d'uscita continuo
3.2	Strumenti analitici con segnale d'uscita discontinuo
4.0	ANALIZZATORI
4.1	Taratura
4.2	Verifica della taratura
4.3	Conferma metrologica
5.0	GASCROMATOGRAFI
5.1	Principio di funzionamento
5.2	Taratura
5.3	Verifica della taratura
5.4	Conferma metrologica
6.0	CERTIFICATO DI TARATURA
7.0	MODELLISTICA DI RIFERIMENTO



1.0 SCOPO ED APPLICABILITA'

Questa procedura definisce i criteri e le modalità adottate per la taratura, la verifica di taratura e la conferma metrologica della strumentazione analitica: igrometri, analizzatori, rivelatori in continuo d'idrocarburi e gascromatografi.

2.0 RIFERIMENTI

UNI EN ISO 9000 : 2000	Sistemi di gestione per la qualità - Fondamenti e Terminologia
UNI EN ISO 9001 : 2000	Sistemi di gestione per la qualità – Requisiti para 7.5.1
PGQ-24	Modalità di erogazione del servizio di taratura

3.0 CLASSIFICAZIONE DEGLI STRUMENTI ANALITICI

La strumentazione analitica oggetto delle prove indicate in questa procedura può essere suddivisa in due categorie in base alla frequenza del loro segnale d'uscita, che può essere continuo o discontinuo.

3.1 Strumenti analitici con segnale d'uscita continuo

Gli strumenti con segnale d'uscita continuo servono per la misura di un solo componente; a questa categoria appartengono: gli analizzatori di ossigeno, gli analizzatori a chemiluminescenza, gli analizzatori ad assorbimento nella regione dell'infrarosso, i rivelatori in continuo di idrocarburi.

3.2 Strumenti analitici con segnale d'uscita discontinuo

Gli strumenti con segnale d'uscita discontinuo permettono di determinare la presenza di più componenti in una miscela gassosa. A questa categoria appartengono i gascromatografi.



4. ANALIZZATORI

4.1. Taratura

La relazione tra il valore noto di una grandezza da misurare ed il relativo segnale prodotto dall'analizzatore, è ottenuta sottraendo (elettronicamente o via software) alla risposta di un materiale certificato di riferimento (gas di span), quella prodotta da uno zero di riferimento (gas di zero).

Il gas di zero è un materiale gassoso di riferimento certificato in cui l'analita da determinare è presente in concentrazione minima.

Il gas di span è un materiale gassoso di riferimento certificato in cui l'analita da determinare è presente in concentrazione paragonabile a quella prevista dal processo di misurazione.

La taratura è eseguita operativamente con modalità e tempistica qui sotto indicate.

- a) Introduzione nello strumento del gas di zero, attesa della stabilizzazione del segnale, azzeramento elettronico o via software del segnale (operazione di zero);*
- b) Introduzione nello strumento del materiale di riferimento contenente l'analita da determinare, attesa della stabilizzazione della relativa risposta, regolazione elettronica o via software del segnale d'uscita sul valore certificato del materiale di riferimento (operazione di span).*

Nel caso in cui il processo oggetto della misurazione richiede misure di un analita a valori molto piccoli, le operazioni di zero e span verranno eseguite più volte; i valori da riportare sul certificato di taratura sono gli ultimi ottenuti in ordine cronologico.

La miscela gassosa di riferimento e il gas da monitorare sono introdotti negli analizzatori a pressione, temperatura e portata costanti; i valori di pressione e temperatura sono quelli ambientali, mentre per la portata occorre portarla a valori compresi tra i 100 e 100 cm³/min. o comunque in accordo le specifiche tecniche dello strumento indicate nel relativo manuale d'uso.

A tale scopo si installa sulla sorgente del gas un riduttore di pressione, una valvola di regolazione della portata in uscita, manometri di bassa ed alta pressione (a soffietto per gas puri e purissimi).

L'insieme riduttore – linea di collegamento allo strumento è tale da garantire l'accuratezza della precisione, escludendo pertanto l'inquinamento atmosferico e/o alterazioni fisiche del gas.

Nel caso in cui il gas da monitorare e di taratura siano presenti in tracce infinitesimali si utilizzano linee di collegamento in acciaio inox saldate o a tenuta metallica (ring joint).

Si procede come segue:

- Dopo aver collegato, in maniera sicura, il riduttore di pressione alla bombola di gas campione, aprire completamente la valvola di regolazione del flusso a valle del riduttore. Aprire la valvola d'intercettazione posta sulla bombola campione ed



agire sul riduttore fino ad ottenere una pressione di ca. 1÷3 bar, comunque sufficiente a garantire la portata richiesta.

- Agire sulla valvola di regolazione del flusso fino ad ottenere la portata richiesta dallo strumento.
- Chiudere completamente la valvola d'intercettazione posta sulla bombola campione e variare il flusso del gas fino a che la pressione non raggiunga il valore di ca. 10÷20 % di quello iniziale.
- Riaprire la valvola d'intercettazione posta sulla bombola campione fino a ripristinare nel riduttore il valore di pressione iniziale.
- Al fine di pulire completamente il riduttore e le linee da inquinamenti atmosferici e/o da residui di precedenti campionamenti, ripetere più volte questa sequenza di operazioni.

4.2 Verifica della taratura

La verifica della taratura ha lo scopo di garantire che lo stato della taratura di un analizzatore sia idoneo a rispettare i limiti di accuratezza richiesti da processo produttivo per un determinato componente.

Vengono eseguite, ma non contemporaneamente, le stesse operazioni di zero e di span previste nella taratura senza però intervenire sullo strumento se il risultato soddisfa i requisiti di accuratezza richiesta per la misura.

4.3 Conferma metrologica

La conferma metrologica è l'insieme di operazioni richieste per assicurare che le funzioni della strumentazione siano conformi ai requisiti richiesti dall'utilizzazione.

Durante la conferma metrologica vengono eseguite le seguenti operazioni:

- Verifica visiva del buono stato complessivo dell'analizzatore;
- Verifica visiva del buono stato delle linee di collegamento allo strumento sia interne che esterne;
- Controllo del serraggio di tutte le connessioni;
- Verifica, a mezzo di flussimetro a bolla di sapone, che il valore della portata del gas introdotto nell'analizzatore sia quello previsto nel relativo manuale d'uso, in caso contrario modificare il settaggio del flussimetro inserito nello strumento stesso.
- Verifica dello stato di carica dell'eventuale batteria di alimentazione;



- Verifica negli strumenti a cella elettrochimica che la tensione esistente tra gli elettrodi di misura sia quella prevista dal manuale d'uso, in caso contrario sostituire gli elettrodi e/o contattare il costruttore.

5. GASCROMATOGRAFI

5.1 Principio di funzionamento

La gascromatografia è un metodo fisico di separazione nel quale i componenti da separare sono distribuiti fra due fasi, di cui una è fissa o stazionaria e l'altra è mobile: la fase stazionaria è costituita da un solido (cromatografia gas solido) o da un liquido (cromatografia di ripartizione gas liquido), mentre la fase mobile (carrier o gas di trasporto) è costituita da un gas o da un vapore.

Scopo principale del carrier è quello di trascinare i componenti della miscela da analizzare lungo la colonna cromatografica

Nella gascromatografia la risposta dell'analita è generata dalla variazione della sua concentrazione nel gas di trasporto determinata durante il passaggio dell'analita stesso in un elemento rivelatore (detector) che indica e misura la quantità di sostanza presente nel gas di trasporto all'uscita della colonna.

La concentrazione dell'analita nel gas di trasporto è esclusiva funzione della sua isoterma di adsorbimento o ripartizione tra la fase mobile ed una stazionaria. Si ottiene in tal modo una curva gaussiana continua e simmetrica denominata "picco"; l'insieme di più picchi associati a i vari analiti si chiama cromatogramma.

L'analisi cromatografica permette di effettuare sia una valutazione qualitativa che quantitativa del gas.

L'interpretazione qualitativa di un cromatogramma (presenza di un determinato analita nel gas analizzato) costituisce il punto debole della tecnica gascromatografica: in effetti la comparsa di un picco sul cromatogramma non è di per se una prova certa della struttura di una determinata sostanza, ed esiste sempre il dubbio che essa possa essere identificata erroneamente, perché nelle stesse condizioni sperimentali, un'altra sostanza avente struttura diversa potrebbe mostrare un identico comportamento gascromatografico.

L'applicazione più importante della gascromatografia, consiste nella determinazione quantitativa di componenti in miscele solide, liquide o gassose. L'interpretazione quantitativa può essere effettuata prendendo come riferimento l'altezza dei picchi (per picchi simmetrici) o l'area dei picchi (per picchi asimmetrici).

L'altezza dei picchi, o la loro area, può essere determinata manualmente sul registratore del rivelatore o automaticamente dall'unità elettronica accoppiata all'amplificatore del rivelatore stesso.

Questa valutazione dipende da molti fattori:

- *È necessario una adeguata separazione dei singoli picchi presenti in un cromatogramma in modo da non avere una sovrapposizione di aree;*

- *Diretta relazione tra la risposta data dal detector e la concentrazione dell'analita presente che deve essere lineare, evitando la saturazione del detector.*
- *Corretta misura dell'area o dell'altezza del picco.*

L'altezza o l'area misurata, deve essere poi moltiplicata per la sensibilità del rivelatore allo specifico gas rilevato, per ottenere la concentrazione del gas rilevato medesimo.

Il calcolo della concentrazione di un analita gassoso è ottenuto paragonando la sua risposta strumentale con quella di un materiale di riferimento certificato (miscela gassosa campione). Si stabilisce così una relazione diretta (sensibilità) tra la risposta strumentale ed il corrispondente valore noto del misurando.

5.2 Taratura

La metodica di taratura prevede che la miscela gassosa campione ed il materiale gassoso da analizzare, siano analizzati nelle stesse condizioni operative.

Indicando con:

C_{mis}^k : Concentrazione analita k da misure

Y_{mis}^k : Risposta del detector all'analita k da misurare

C_{rif}^k : Concentrazione analita k nel materiale di riferimento

Y_{rif}^k : Risposta del detector all'analita k nel materiale di riferimento

possiamo stabilire la seguente relazione lineare:

$$C_{mis}^k = (C_{rif}^k / Y_{rif}^k) Y_{mis}^k$$

dove il rapporto:

$$S^k = C_{rif}^k / Y_{rif}^k$$

si chiama sensibilità dello strumento all'analita k .

L'accuratezza delle metodica è fondamentale legata alla ripetitività e riproducibilità con la quale la sostanza da analizzare viene trasferita nello strumento analitici stesso; i materiali gassosi da misurare e di riferimento sono introdotti nell'apparecchiatura gascromatografica secondo quanto indicato nel punto 4.1.

Inoltre il materiale gassoso e di riferimento devono soddisfare i seguenti requisiti:



- *devono essere campionati, durante l'analisi, con il medesimo sistema di campionamento ed alle identiche condizioni di pressione e temperatura ambientali;*
- *devono essere dal punto di vista qualitativo e quantitativo paragonabili;*
- *le quantità di sostanze introdotte devono essere tali da evitare la saturazione del detector, assicurando così il funzionamento nella zona lineare della curva caratteristica di risposta;*
- *devono essere eseguiti almeno tre cicli con il materiale di riferimento e due con il materiale da analizzare.*

5.3 Verifica della taratura

La verifica della taratura mira a garantire che lo stato della taratura di un gascromatografo sia idoneo a rispettare i limiti di accuratezza richiesti dal processo produttivo.

Dal punto di vista operativo si procede come per la taratura, limitando ad almeno due, i cicli analitici dello standard di riferimento.

5.4 Conferma metrologica

Viene definita conferma metrologica l'insieme delle operazioni richieste per assicurare che le funzioni di una apparecchiatura di misura, quale un gascromatografo, siano conformi ai requisiti richiesti dall'utilizzazione.

La sequenza di operazioni previste sono:

- *Verifica visiva del buono stato complessivo del gascromatografo;*
- *Verifica visiva del buono stato delle linee di collegamento allo strumento sia interne che esterne;*
- *Controllo del serraggio di tutte le connessioni metalliche;*
- *Verifica, a mezzo di flussimetro a bolla di sapone, il flusso del gas di servizio;*
- *Verifica della temperatura forno-colonne e detector;*
- *Verifica del rumore di fondo, inteso come sensibilità di rilevazione dei picchi sulla linea di base.*



6. CERTIFICATO DI TARATURA

Al termine della taratura degli analizzatori e dei gascromatografi come indicato rispettivamente nei punti 4.1 e 5.2 viene rilasciato un certificato di taratura come da modello (**MOD-024C** per analizzatori, **MOD-024D** per gascromatografi).

Inoltre sullo strumento viene apposta una targhetta adesiva (**MOD-021**) che permette di individuare lo stato di taratura dello strumento. Su tale targhetta sono riportati i seguenti dati:

- *Tag dello strumento*
- *Data di taratura;*
- *Data prossima taratura;*
- *Firma dell'operatore.*

7. MODELLISTICA DI RIFERIMENTO

MOD-024C: Certificato di taratura per analizzatore

MOD-024D: Certificato di taratura per gascromatografo