

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ –
ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»)

Согласовано

Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Е.П. Соби́на

2023 г.



«ГСИ. Хроматографы жидкостные Sintercon
Методика поверки»
МП 106-241-2022

Екатеринбург

2023

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Крашенинина М.П.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в январе 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений Хроматографы жидкостные Sintescon Методика поверки	МП 106-241-2022
--	------------------------

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы жидкостные Sintescon (далее - хроматографы) производства «Acchrom Instrument (Beijing) Technology Co., Ltd», Китай и устанавливает методы и средства поверок.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость хроматографа к государственным первичным эталонам единиц величин, реализуемая путем применения стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к:

- ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» в соответствии с приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148;

- ГЭТ 3-2020 «Государственному первичному эталону единицы массы (килограмму)» в соответствии с приказом Росстандарта от 04.07.2022 г. № 1622.

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

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки хроматографов, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение характеристики
<u>Детектор на диодной матрице</u> Рабочий спектральный диапазон, нм Предел детектирования по антрацену, г/см ³ Уровень флуктуационных шумов, Б, не более Дрейф нулевого сигнала, Б/ч, не более	от 190 до 900 $2 \cdot 10^{-9}$ $2,5 \cdot 10^{-5}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$
<u>Спектрофотометрический ультрафиолетовый детектор</u> Рабочий спектральный диапазон, нм Предел детектирования по антрацену, г/см ³ Уровень флуктуационных шумов, Б, не более Дрейф нулевого сигнала, Б/ч, не более	от 190 до 600 $1,5 \cdot 10^{-9}$ $2,0 \cdot 10^{-5}$ $3,0 \cdot 10^{-4}$
<u>УФ-ВИД спектрофотометрический детектор</u> Рабочий спектральный диапазон, нм Предел детектирования по антрацену, г/см ³ Уровень флуктуационных шумов, Б, не более Дрейф нулевого сигнала, Б/ч, не более	от 190 до 900 $1,5 \cdot 10^{-9}$ $2,0 \cdot 10^{-5}$ $3,0 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 1

Наименование характеристики	Значение характеристики
Флуоресцентный детектор	
Рабочий спектральный диапазон, нм: по возбуждению по регистрации	от 200 до 850 от 250 до 900
Предел детектирования по антрацену, г/см ³	$2 \cdot 10^{-12}$
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, мкВ, не более	100
Дрейф нулевого сигнала, мкВ/ч, не более	1000
Рефрактометрический детектор	
Диапазон показателей преломления, ед. рефр	от 1,0 до 1,75
Предел детектирования по сахарозе, г/см ³	$2 \cdot 10^{-7}$
Уровень флуктуационных шумов, ед. рефр, не более	$8 \cdot 10^{-9}$
Дрейф нулевого сигнала, ед. рефр/ч, не более	$6 \cdot 10^{-7}$
Предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, %:	
-для спектрофотометрического ультрафиолетового детектора:	
по времени удерживания	1
по площади пика	1,5
-для УФ-Вид спектрофотометрического детектора:	
по времени удерживания	1
по площади пика	1,5
-для детектора на диодной матрице:	
по времени удерживания	1
по площади пика	1,5
-для флуоресцентного детектора:	
по времени удерживания	2
по площади пика	3
-для рефрактометрического детектора:	
по времени удерживания	2
по площади пика	3

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минтруда России от 15.12.2020 г. № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

Приказ Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

Приказ Росстандарта от 04.07.2022 г. № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1-2011 ГСИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ТУ 6-09-5449-89 Ацетонитрил. Технические условия

3 Перечень операций поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Проведение операции при		Номер пункта методики поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	8
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	9
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	10
4 Определение метрологических характеристик средства измерений:			
- Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала	да	да	11.1
- Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографа	да	да	11.2
- Определение предела детектирования	да	да	11.3
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, хроматограф бракуется.

3.3 Проведение поверки по отдельному измерительному каналу (детектору) в соответствии с пунктом 18 приложения №1 к Приказу Министерства промышленности и торговли РФ № 2510 от 31.07.2020 г. «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» проводится на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 35;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке хроматографа допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обучение по работе с хроматографом.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне от 15 °С до 35°С, с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры не более ± 1 °С и относительной влажности воздуха в диапазоне от 10% до 80%, с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерений относительной влажности воздуха ± 1 %	гигрометр Rotronic HygroPalm, рег. № 26379-04
	интервал аттестованных значений массовой концентрации антрацена от 0,19 до 0,21 мг/см ³ , доверительные границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 2,0$ %, при $P=0,95$	стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле (СО-Антр) ГСО 8749-2006
	интервал аттестованных значений массовой доли сахарозы от 95,00 % до 100,00 %, доверительные границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm 0,90$ %, при $P=0,95$	стандартный образец состава сахарозы (Сахароза СО УНИИМ) ГСО 11886-2022
	Весы лабораторные электронные LE225D, рег.№ 28158-04 I (специальный) класс точности по ГОСТ OIML R 76-1, дискретность отчета не более 0,1 мг Колбы мерные исполнения 2-250-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74 Пипетки градуированные исполнения 2-2-5, 2-1-25 по ГОСТ 29169-91 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии о.с.ч. по ТУ 6-09-5449-89 Вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501	

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	контрольный раствор сахарозы с массовой концентрацией сахарозы $200 \cdot 10^{-6}$ г/см ³	стандартный образец состава сахарозы (Сахароза СО УНИИМ) ГСО 11886-2022; вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 в качестве растворителя
	контрольный раствор антрацена с массовой концентрацией антрацена $1 \cdot 10^{-6}$ г/см ³	стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле (СО-Антр) ГСО 8749-2006; ацетонитрил для жидкостной хроматографии в качестве растворителя
	хроматографическая колонка Alphasil VC-C18 4.6 150 мм × 5 мкм, 100 А или аналогичная хроматографическая колонка ReproGel Ca ⁺⁺ , 9 мкм, 250 мм × 8 мм или аналогичная капилляр с внутренним диаметром 0,01 мм, длиной 1000 мм	

6.2 Средства измерений, применяемые при поверке, должны быть поверены, стандартные образцы должны иметь паспорт с действующим сроком годности.

6.3 Допускается использовать при поверке другие средства измерений утвержденного типа и поверенные, другие стандартные образцы утвержденного типа в пределах срока годности с соответствующими аттестованными характеристиками, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 3.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №903н от 15 декабря 2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре установить:

- соответствие внешнего вида хроматографа сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений хроматографа;
- соответствие комплектности, указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре хроматографа выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты

поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Хроматограф подготовить к работе в соответствии с РЭ.

9.2 Подготовить стандартные образцы утвержденных типов (далее – ГСО), предусмотренные в качестве средств поверки в соответствии с инструкциями по применению и таблицей 4:

- приготовить контрольный раствор антрацена, используя ГСО 8749-2006 и ацетонитрил для жидкостной хроматографии в качестве растворителя;

- приготовить контрольный раствор сахарозы, используя ГСО 11886-2022 и воду для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 в качестве растворителя.

9.3 Приготовить по 200 см³ подвижных фаз воды и ацетонитрила.

Таблица 4 – Детекторы, контрольное вещество

Детектор	Контрольное вещество, концентрация, г/см ³
Детектор на диодной матрице HPLC 10.400.U30.1 HPLC 10.400.U30.2 HPLC 10.600.U30.1 HPLC 10.600.U30.2	Антрацен, $1 \cdot 10^{-6}$
Спектрофотометрический ультрафиолетовый детектор HPLC 10.400.U10.1 HPLC 10.400.U10.2 HPLC 10.600.U10.1 HPLC 10.600.U10.2	Антрацен, $1 \cdot 10^{-6}$
УФ-ВИД спектрофотометрический детектор HPLC 10.400.U20.1 HPLC 10.400.U20.2 HPLC 10.600.U20.1 HPLC 10.600.U20.2	Антрацен, $1 \cdot 10^{-6}$
Флуоресцентный детектор HPLC 10.400.F10.1 HPLC 10.400.F10.2 HPLC 10.600.F10.1 HPLC 10.600.F10.2	Антрацен, $1 \cdot 10^{-6}$
Рефрактометрический детектор HPLC 10.400.R10.1 HPLC 10.400.R10.2 HPLC 10.600.R10.1 HPLC 10.600.R10.2	Сахароза, $200 \cdot 10^{-6}$

9.4 Опробование

Провести контроль условий поверки с помощью гигрометра в соответствии с таблицей 3.
Включить хроматограф и запустить пробную процедуру измерения.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Провести проверку идентификационных данных программного обеспечения (далее- ПО) хроматографа. Идентификационные данные ПО выводятся на дисплей ПК при запуске хроматографа. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 5 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 5 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
SinChrom	
Идентификационное наименование ПО	SinChrom
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	3.6.1
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-
Chromloong	
Идентификационное наименование ПО	Chromloong
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	2.2.0
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-

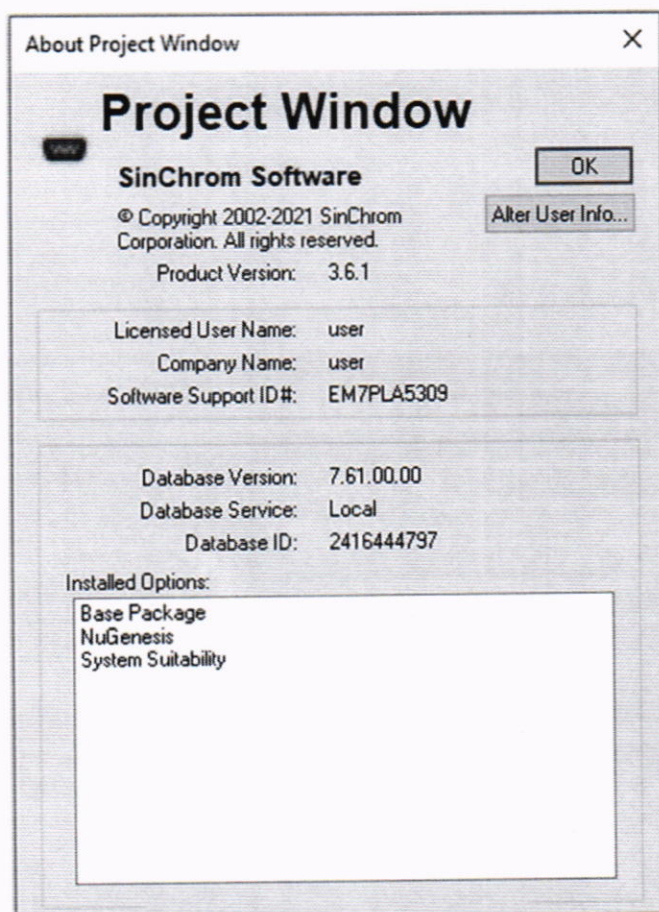


Рисунок 1 - Идентификационные данные ПО SinChrom

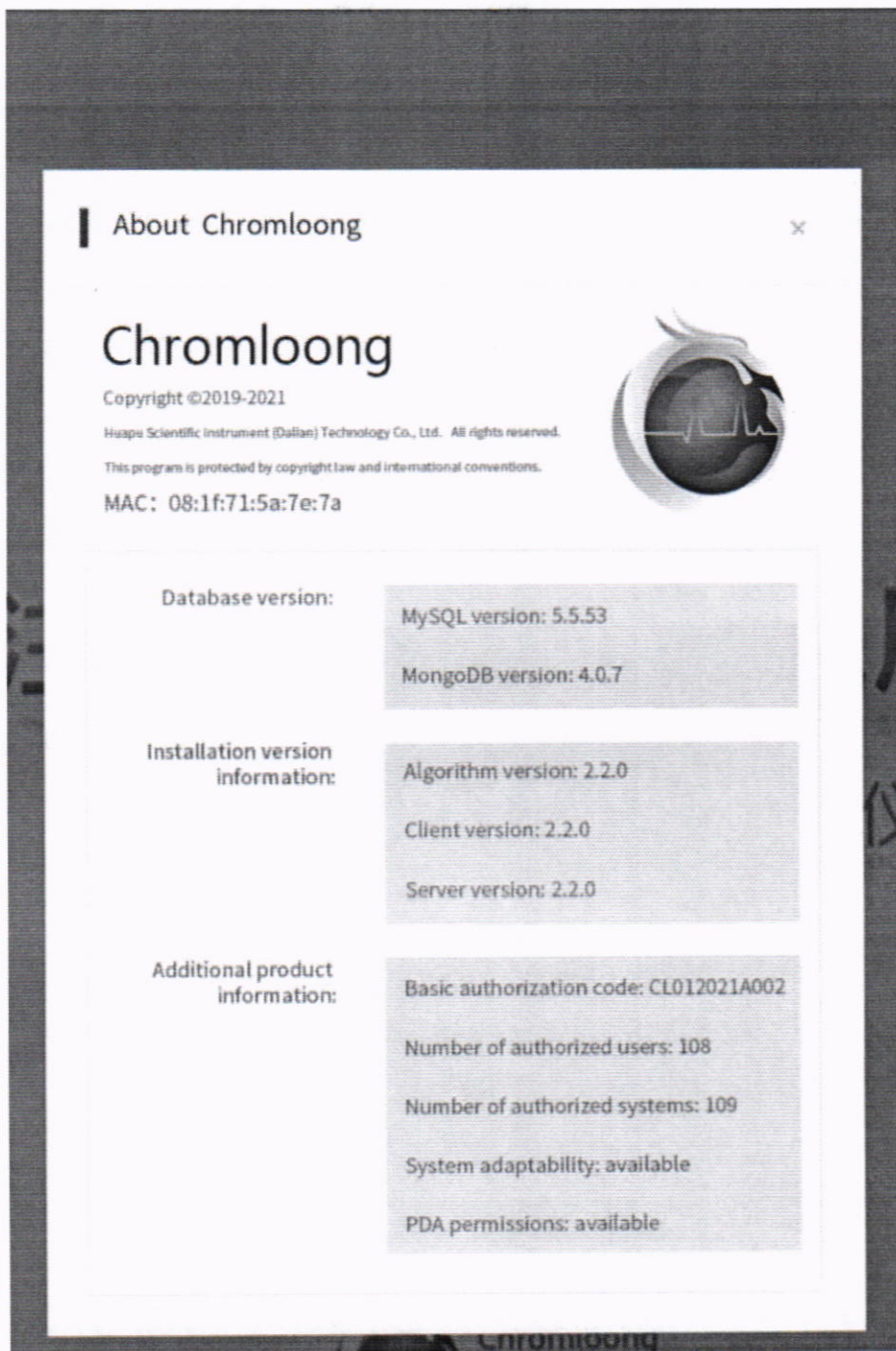


Рисунок 2 - Идентификационные данные ПО Chromloong

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала

11.1.1 Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала проводить через 60 минут после включения хроматографа.

За уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с.

За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение средней линии нулевого сигнала в течение 1 часа. Продолжительность измерения дрейфа 10 минут в динамическом режиме. Полученные значения дрейфа нулевого сигнала экстраполируют на период 1 час.

11.1.2 Условия измерений уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала при работе с различными детекторами приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия измерений уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала при работе с различными детекторами

Тип детектора	Условия измерений
детектор на диодной матрице	- колонка Alphasil VC-C18 4.6 150 мм×5 мкм, 100 А (устанавливается по направлению потока элюента в соответствии со стрелкой на колонке) или капилляр; - элюент – 80 % раствор ацетонитрила в воде; - расход элюента 1 см ³ /мин; - длина волны 254 нм
спектрофотометрический ультрафиолетовый детектор	- колонка Alphasil VC-C18 4.6 150 мм×5 мкм, 100 А (устанавливается по направлению потока элюента в соответствии со стрелкой на колонке) или капилляр;
УФ - ВИД спектрофотометрический детектор	- элюент – 80 % раствор ацетонитрила в воде; - расход элюента 1 см ³ /мин; - длина волны 254 нм.
рефрактометрический детектор	- колонка ReproGel Ca ⁺⁺ , 9 мкм, 250 мм х8 мм или капилляр; - температура колонки – 80 °С; - температура ячейки - 35 °С; - элюент – вода; - расход элюента – 1 см ³ /мин.
флуоресцентный детектор	- колонка Alphasil VC-C18 4.6 150 мм×5 мкм, 100 А (устанавливается по направлению потока элюента в соответствии со стрелкой на колонке) или капилляр; - элюент - 80 % раствор ацетонитрила в воде; - расход элюента 1 см ³ /мин; - длина волны возбуждения - 248 нм; - длина волны излучения – 396 нм

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографа

Установить условия измерений в зависимости от применяемого детектора в соответствии с таблицей 6.

Для определения ОСКО выходного сигнала хроматограф должен быть подвергнут технологической наработке. Ввести не менее трех раз контрольное вещество (таблица 4) для

насыщения колонки, а затем провести 10 вводов контрольного вещества (объем каждой вводимой пробы от 5 до 50 мкл) с регистрацией времени удерживания (t_i) и площади пика контрольного вещества (S_i).

11.3 Определение предела детектирования

При определении предела детектирования C_{\min} использовать средние значения площадей пиков контрольных веществ, полученные при определении значений ОСКО площадей пиков по п.11.2.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 По результатам измерений, полученным по п. 11.1, определить уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала в соответствии с руководством по эксплуатации (раздел 6 «Проверка результатов и подготовка отчета», подпункт 6.3 Применение предварительного просмотра перед печатью отчета»). Результат выводится на экран монитора при формировании отчета вручную или по окончании анализа.

Уровень флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

12.2 Проверка относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографа

По результатам измерений, полученным по п.11.2, с помощью программного обеспечения определить ОСКО выходного сигнала по площади пика и времени удерживания.

Возможно провести расчет вручную по формулам:

$$ОСКО_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

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

где - t_i , S_i - i -ое значение результатов измерений времени удерживания и площади пика соответственно;

\bar{t} , \bar{S} - среднее арифметическое значение времени удерживания, площади пика соответственно;

n - количество измерений.

Значения ОСКО времени удерживания, площади пика не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

12.3 Проверка предела детектирования

По результатам измерений, полученным по п. 11.3, рассчитать значение предела детектирования C_{\min} , (г/см³) по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot m}{S \cdot U}, \quad (3)$$

где ΔX - уровень флуктуационных шумов (рассчитанный по п. 12.1) для детектора на диодной матрице, флуоресцентного, ультрафиолетового спектрофотометрического, УФ-ВИД спектрофотометрического и рефрактометрического детекторов;

m - масса введенного контрольного вещества, г;

S - площадь пика для детектора на диодной матрице, флуоресцентного, ультрафиолетового спектрофотометрического, УФ-ВИД спектрофотометрического и рефрактометрического детекторов;

U - расход элюента, см³/с.

Массу введенного контрольного вещества m рассчитать по формуле

$$m = C \cdot V, \quad (4)$$

где C - концентрация контрольного вещества в растворе, г/см³ (таблица 4);

V - объем вводимого контрольного вещества, см³.

Пределы детектирования для каждого детектора не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки хроматограф признают пригодным к применению. Нанесение знака поверки на хроматограф и пломбирование хроматографа не предусмотрено.

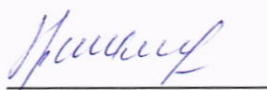
13.3 При отрицательных результатах поверки хроматограф признают непригодным к применению.

13.4 По заявлению владельца СИ или лица, представившего СИ на поверку при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности.

13.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком с указанием состава хроматографа, включая серийные номера и буквенно-цифровые обозначения основных блоков, а также заполняются в соответствующем разделе Паспорта хроматографа.

с.н.с. лаб. 241 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



М.П. Крашенинина