

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"**



Н.В. Иванникова

"26" октября 2020 г.

**Государственная система обеспечения единства измерений.
Хроматограф жидкостный
Agilent 1260 Infinity
с детектором на диодной матрице DAD,
кондуктометрическим детектором CDD-10Avp.
Методика поверки**

МП 205-16-2020

**г. Москва
2020 г.**

Настоящая методика поверки распространяется на хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity с детектором на диодной матрице DAD, зав. № DEAA 303814, изготавливаемый фирмой "Agilent Technologies Inc.", США, кондуктометрическим детектором CDD-10Avp, зав. № C21345002406 LP, изготавливаемым фирмой "SHIMADZU", Япония, и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – один год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	6.1	да	да
2 Опробование	6.2	да	да
3 Проверка идентификационных данных ПО	6.3	да	да
4 Определение метрологических характеристик	6.4		
- определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	6.4.1	да	да ¹⁾
- определение предела детектирования	6.4.2	да	да ¹⁾
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	6.4.3	да	да ¹⁾
- определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы	6.4.4	да	да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений	6.4.5	нет	да ²⁾

Примечания:

¹⁾ При отсутствии нормативной документации на методику измерений, утвержденной в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии нормативной документации на методику измерений.

1.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшее выполнение поверки прекращают.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 210 г, с пределами абсолютной погрешности взвешивания $\pm 0,2$ мг по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- колбы мерные наливные 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74;
- секундомер 2-кнопочный, 2 разряда, диапазон измерений от 0 до 60 мин.
- ГСО 8749-2006 состава раствора антрацена в ацетонитриле;

- ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид-ионов,
 - термогигрометр электронный, диапазон измерений относительной влажности от 10 % до 100 %; с пределами абсолютной погрешности измерений не более $\pm 3,0$ %; диапазон измерений температуры от +10 °С до +40 °С; с пределами абсолютной погрешности измерений не более $\pm 0,5$ °С.

- барометр-анероид М-110.

2.2 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

2.3 Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь свидетельства о поверке, ГСО - паспорта.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С	от 15 до 25;
- атмосферное давление, кПа	от 84,0 до 106,7;
- относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80;
- напряжение питания, В	220 ⁺²² ₋₃₃ ;
- частота напряжения питания, Гц	50 \pm 1.

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

4 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

4.1 Подготовку хроматографа к поверке выполняют в соответствии с Руководством по эксплуатации.

4.2 Перед проведением поверки готовят контрольные растворы по методике, указанной в приложении А. Назначение растворов и содержание в них анализируемых компонентов и условия приведены в таблице 2.

Таблица 2

Детектор	на диодной матрице DAD	кондуктометрический CDD-10Avp
Постоянная времени, с	2	1
Раствор	антрацена в ацетонитриле	хлористого калия
Массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм ³	5	1
Объем дозирования пробы, мм ³	20	20
Элюент	ацетонитрил 80 % : вода 20 %	2,512 мМ NaHCO ₃ / 0,6 мМ Na ₂ CO ₃
Скорость потока элюента, см ³ /мин	1	1 с супрессор-системой
Длина волны, нм	250 ширина полосы (bandwidth) 4 нм	-
Температура ячейки, °С	40	30

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации хроматографа жидкостного Agilent 1260 Infinity с детектором на диодной матрице DAD, кондуктометрическим детектором CDD-10Aвр.

5.2 К проведению поверки допускаются лица, имеющие опыт работы с жидкостными хроматографами, изучившие НД по их эксплуатации и методику поверки, имеющие техническое образование и навыки работы с прибором.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;
- четкость маркировки, включая наличие на хроматографе обозначения (наименования) и заводского номера;
- отсутствие внешних повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность хроматографа.

Хроматограф считают выдержавшими внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

6.2 Опробование

При опробовании хроматографа необходимо сделать следующие операции:

- включить питание прибора;
- осуществить прогрев прибора в соответствии с техническим описанием на прибор;
- установить поток $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ и проверить отсутствие течей подвижной фазы в местах соединений;
- удостовериться в стабильности давления подвижной фазы на входе в колонку при скорости потока $1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Хроматограф допускается к дальнейшей поверке, если результаты тестирования положительные.

6.3 Проверка идентификационных данных ПО

Запускают ПО, открывают вкладку HELP INFO и считывают идентификационные данные ПО.

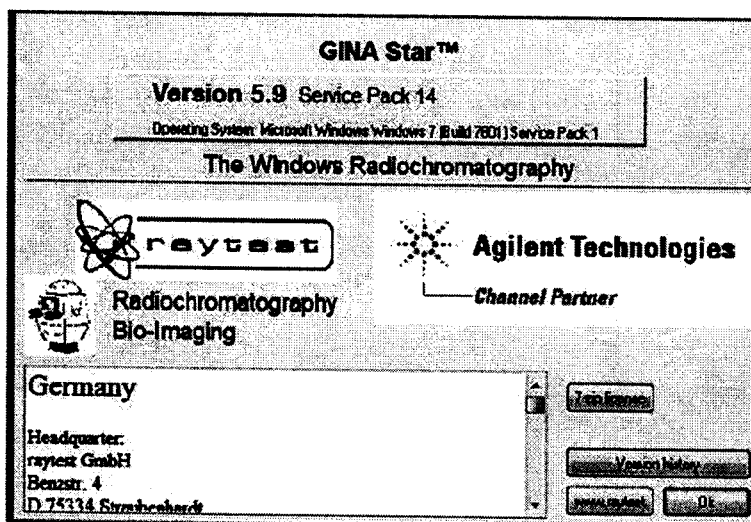


Рисунок 1- Окно с идентификационными данными ПО

Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если идентификационные данные соответствуют указанным в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Наименования программного обеспечения	GINA Star
Идентификационное наименование ПО	gina nt.exe
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 5.9 Service Pack 14
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления	-

6.4 Определение метрологических характеристик

6.4.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала.

Определение производят при условиях, указанных в таблице 4.

Таблица 4

Детектор	на диодной матрице DAD	кондуктометрический CDD-10Avp
Постоянная времени, с	2	1
Элюент	ацетонитрил 80 % : вода 20 %	2,512 мМ NaHCO ₃ / 0,6 мМ Na ₂ CO ₃
Скорость потока элюента, см ³ /мин	1	1 (с супрессор-системой)
Объем дозирования пробы (Injection Volume), мм ³	20	20
Длина волны, нм, - для определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала - для определения предела детектирования	230; ширина полосы (bandwidth) 4 нм; контрольная (reference) длина волны 360 нм с шириной полосы (reference bandwidth) 100 нм; ширина щели (slit width) 4 нм 250, ширина полосы (bandwidth) 4 нм	-
Температура ячейки, °С	40	30

При определении уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала хроматографическую колонку заменяют на стальной или полиэтиленовый капилляр (сталь марки 316 или материал РЕЕК) длиной 30-50 см и внутренним диаметром 0,1-0,3 мм.

Нулевой сигнал регистрируют на самом чувствительном диапазоне в течение 1 часа.

Дрейф рассчитывают как максимальное значение одностороннего смещения нулевой линии в течение 1 часа и выражают в е.о.п./ч или мкСм/см·ч.

За уровень флуктуационных шумов принимают максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с при непрерывной записи в течение 15 мин.

Прибор считается выдержавшим поверку, если полученные значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Детектор	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала	Дрейф нулевого сигнала	Предел детектирования, г/см ³
на диодной матрице DAD	$2,5 \cdot 10^{-5}$ е.о.п.	$1,8 \cdot 10^{-3}$ е.о.п./ч	по антрацену $2 \cdot 10^{-9}$
кондуктометрический CDD-10Avp	0,004 мкСм/см	0,048 мкСм/см·ч	по хлорид-иону $5 \cdot 10^{-8}$

6.4.2 Определение предела детектирования.

Предел детектирования определяют при условиях, указанных в таблице 2.

В хроматограф вводят пробу контрольного вещества, определяют высоту (h) и ширину пика на половине его высоты ($\mu_{0,5}$) или площадь пика (S).

Предел детектирования рассчитывают по формуле (1)

$$C_{\text{мин.}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G}{h \cdot \mu_{0,5} \cdot V} \text{ или } C_{\text{мин}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G \cdot 60}{S \cdot V} \quad (1),$$

где G – масса вещества, г; $G = C \cdot v$ (C – массовая концентрация контрольного вещества, г/дм³, v – объем пробы, дм³);

V – скорость потока элюента, см³/мин;

$\mu_{0,5}$ – ширина пика на половине высоты, мин;

Δx – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, определенный по п.6.4.1, е.о.п. или мкСм/см; уровень флуктуационных шумов определяют на участке нулевой линии до ввода контрольного вещества;

h – значение высоты пика контрольного вещества, е.о.п. или мкСм/см;

S – значение площади пика контрольного вещества, е.о.п.·с или мкСм·с/см.

Прибор считается выдержавшим поверку, если полученные значения предела детектирования не превышают значений, приведенных в таблице 5.

6.4.3. Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала.

Измерения проводятся после выхода хроматографа на режим. Элюент, колонку и типовое вещество выбирают в соответствии с таблицей 2.

Контрольный раствор вводят в хроматограф не менее 6 раз, измеряют значения выходного сигнала X_i (площади пика, высоты пика и времени удерживания) и вычисляют их среднее арифметическое значение \bar{X} .

Относительное СКО выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания) σ рассчитывают по формуле (2)

$$\sigma = \frac{100}{\bar{X}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания);

X_i – значение параметра выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания);

n – число измерений.

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала (σ) хроматографа не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6

Детектор	Предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %		Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы, %
	площади, высоты пика	времени удерживания	
на диодной матрице DAD	2	1	±3
кондуктометрический CDD-10Avp	5	1	±6

6.4.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы.

Проводят операции, описанные в разделе 6.4.3. Через 4 часа непрерывной работы повторяют измерения. Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (3)

$$\delta = \frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (3)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика);

\bar{X}_i – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика), полученное через 4 часа непрерывной работы.

Полученные значения относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа не должны превышать значений, приведенных в таблице 6.

6.4.5 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающим требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в методике измерений.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 По результатам поверки хроматографа оформляют протокол (рекомендуемая форма протокола приведена в приложении Б).

7.2 Положительные результаты поверки хроматографа оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

7.3. Знак поверки наносится на боковую поверхность хроматографа.

7.4 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГУП "ВНИИМС", к.х.н.



О.Л. Рутенберг

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 ГСО 8749-2006 состава раствора антрацена в ацетонитриле, массовая концентрация антрацена 0,200 мг/см³.

А.1.2 ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид-ионов, массовая концентрация хлорид-иона в воде 1 мг/см³.

А.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с пределом взвешивания 20 или 200 г.

А.1.4 Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74.

А.1.5 Пипетки с одной отметкой 1-2-1, 1-2-5, 1-2-10, ГОСТ 29169-91.

А.1.6 Стаканы В-1-50ТС, ГОСТ 25336-82.

А.1.7 Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501-2005.

А.1.8 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

А.1.9 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, квалификации "ос.ч.", по ТУ 6-09-5449-89.

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

А.2.1 Приготовление контрольных растворов антрацена

А.2.1.1 Приготовление контрольного раствора антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией антрацена 5 мг/дм³

5 см³ ГСО состава раствора антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 0,200 мг/см³ помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят содержимое колбы до метки ацетонитрилом.

Погрешность приготовления раствора – 2,5 %.

А.2.2 Приготовление контрольных растворов хлористого калия

А.2.2.1 Приготовление раствора хлористого калия с массовой концентрацией 10 мг/дм³.

1 см³ ГСО состава раствора хлорид-ионов пипеткой вместимостью 1 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой.

Погрешность приготовления раствора – 1,8 %.

А.2.2.2 Приготовление контрольного раствора хлористого калия с массовой концентрацией 1 мг/дм³.

10 см³ раствора хлорид-ионов, приготовленного по А.2.2.1, пипеткой вместимостью 10 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой.

Погрешность приготовления раствора – 1,9 %.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

(рекомендуемый)

Хроматограф жидкостный _____

Зав. № _____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка _____

Средства поверки _____

Результаты внешнего осмотра и опробования _____

Результаты проверки соответствия ПО _____

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Допускаемое значение дрейфа нулевого сигнала, не более

Результат определения значения дрейфа нулевого сигнала

Допускаемое значение уровня флуктуационных шумов, не более

Результат определения уровня флуктуационных шумов

Определение предела детектирования

Допускаемое значение предела детектирования, не более	Результат определения предела детектирования

Исходные данные для расчета предела детектирования:

Значение шума (размах шумовой полосы): _____

Среднее значение площади пика (S): _____

Масса контрольного вещества (G) _____

V - скорость потока (расход) элюента, см³/мин _____

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r) и относительного изменения выходного сигнала (δ) за 4 часа непрерывной работы.

Серия измерений 1		
№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
Серия измерений 2		
№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)
1.		
2.		

Результаты определения относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты определения относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допускаемое значение (S_t), %, не более	Результат определения значения (S_t), %

Результаты определения относительного изменения выходного сигнала (δ) по площади пика

Допускаемое значение (δ), %, не более	Результат определения значения (δ), %

Поверитель: _____ (ФИО) _____ подпись _____ дата _____.