

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. Собина

12 2022 г.

«ГСИ. Хроматографы ионные SHINE. Методика поверки»

МП 55-223-2022

Екатеринбург
2022

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 ИСПОЛНИТЕЛИ заведующий лабораторией 223 Собина А.В., ведущий инженер лаборатории 223 Ким Н.А.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в декабре 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| 1 Общие положения..... | 4 |
| 2 Нормативные ссылки..... | 5 |
| 3 Перечень операций поверки средства измерений..... | 6 |
| 4 Требования к условиям проведения поверки..... | 7 |
| 5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку | 7 |
| 6 Метрологические и технические требования к средствам поверки..... | 7 |
| 7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки..... | 9 |
| 8 Внешний осмотр средства измерений..... | 9 |
| 9 Проверка соответствия программного обеспечения средства измерений | 9 |
| 10 Подготовка к поверке и опробование средства измерений..... | 11 |
| 11 Проверка метрологических характеристик средства измерений..... | 13 |
| 12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям.. | 13 |
| 13 Оформление результатов поверки..... | 16 |
| Приложение А (обязательное). Методика приготовления контрольных растворов для поверки хроматографов SHINE | 17 |

Дата введения в действия «__» _____ 2022 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы ионные SHINE, изготавливаемые «Qingdao Shenghan Chromatograph Technology Co, Ltd», Китай, в следующих модификациях: CIC-D100, CIC-D120, CIC-D150, CIC-D160, CIC-D180, CIC-D300, CIC-D300+, CIC-P60 (далее – хроматографы SHINE), предназначенные для измерений содержания компонентов в жидких средах, находящихся в ионной форме (анионов и катионов), а также веществ и соединений, которые могут быть переведены в ионную форму (кислоты, амины, гидразины, углеводы, аминокислоты, фенолы и другие растворы неорганических и органических соединений). Хроматографы SHINE подлежат первичной (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверке. Поверка хроматографов SHINE должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 Прослеживаемость при поверке хроматографов SHINE обеспечивается в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 148 от 19.02.2021 г. «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» в редакции приказа Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 761 от 17.05.2021 «О внесении изменений в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148» к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 посредством использования стандартных образцов (СО) состава раствора ионов – ГСО 8747-2006, ГСО 7780-2000, ГСО 7620-99, используемых для приготовления контрольных поверочных растворов согласно приложения А настоящей методики поверки.

1.3 В настоящей методике реализована поверка методом прямых измерений с помощью стандартных образцов.

1.4 Методикой поверки предусмотрена возможность проведения поверки хроматографов SHINE в сокращенном объеме:

- поверка отдельных детекторов из состава хроматографа SHINE;
- поверка для меньшего числа величин (например, поверка хроматографа SHINE с кондуктометрическим детектором только для катионов или только для анионов).

Первичная (периодическая) поверка в сокращенном объеме проводится на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, оформленного в произвольной форме, с указанием сведений об объеме проводимой поверки.

1.5 Первичная поверка до ввода в эксплуатацию должна проводиться со всеми детекторами, которые входят в состав комплектации хроматографа SHINE. Первичная поверка после ремонта и периодическая поверка может проводиться с теми детекторами, с которыми хроматограф SHINE эксплуатируется.

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

Т а б л и ц а 1 – Метрологические характеристики хроматографов SHINE

| Наименование характеристики | Значение характеристики для модификации | | | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------------------|----------|----------|-----------|----------------|
| | CIC-D100 | CIC-D120 | CIC-D150 | CIC-D160 | CIC-D180 | CIC-D300 | CIC-D300+ | CIC-P60 |
| Предел допускаемого значения относительного СКО выходного сигнала детекторов хроматографа, %: - по времени удерживания - по площади пиков | | | | 1,0 2,0 | | | | 1,5 3,0 |
| Пределы допускаемых значений относительного изменения выходного сигнала детекторов хроматографа за 8 ч непрерывной работы (по площади пика), % | | | | ±3,0 | | | | |
| Кондуктометрический детектор | | | | | | | | |
| Предел детектирования, мкг/см ³ : - по хлорид-иону - по литий-иону | | | | 0,0005 0,0005 | | | | 0,005 0,001 |
| Уровень флуктуационных шумов (катионы/анионы), мкСм/см, не более | 0,001 | | | 0,0005 | | | | 0,005 |
| Дрейф нулевого сигнала (катионы/анионы), мкСм/(см·30 мин), не более | 0,02 | | | 0,01 | | | | 0,05 |
| Электрохимический детектор | | | | | | | | |
| Предел детектирования, г/см ³ - по йодид-иону | | | | 2·10 ⁻⁹ | | | | |
| Уровень флуктуационных шумов, А, не более | | | | 0,1·10 ⁻⁹ | | | | |
| Дрейф нулевого сигнала, А/ч, не более | | | | 2·10 ⁻⁹ | | | | |

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы и нормативные правовые акты:

ГОСТ 12.3.019-80 Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 148 от 19.02.2021 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах» в редакции приказа Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 761 от 17.05.2021 «О внесении изменений в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148»

Приказ Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений»

Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 15 декабря 2020 г. № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Перечень операций поверки

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

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций, указанных в таблице 2, проводится настройка и регулировка поверяемого хроматографа SHINE в соответствии с «Руководством по эксплуатации». Далее необходимые операции повторяют вновь, в случае повторного невыполнения требований поверка прекращается, поверяемый хроматограф SHINE бракуется, и выполняются операции по п. 13 настоящей методики поверки.

Т а б л и ц а 2 – Операции поверки

| Наименование операции | Обязательность проведения операций при поверке при | | Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки |
|--|--|-----------------------|--|
| | первичной поверке | периодической поверке | |
| Внешний осмотр средства измерений | да | да | 8 |
| Проверка соответствия программного обеспечения средства измерений | да | да | 9 |
| Подготовка к поверке и опробование средства измерений: | | | 10 |
| - определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала | да | да | 10.3.1 |
| - определение предела детектирования | да | да | 10.3.2 |
| Проверка метрологических характеристик средства измерений: | | | 11 |
| - определение относительного СКО выходного сигнала детекторов хроматографа | да | да | 11.1 |
| - определение относительного изменения выходного сигнала детекторов хроматографа (по площади пика) за 8 ч непрерывной работы | да | нет | 11.2 |

| Наименование операции | Обязательность проведения операций при поверке при | | Номер раздела (пункта) методики поверки, |
|---|--|----|--|
| | да | да | |
| Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям | да | да | 12 |

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки хроматографов SHINE соблюдают следующие условия измерений:

- температура окружающей среды, °С 20±5;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7.

4.2 Все подключения, задание режимов работы хроматографов SHINE выполняют в соответствии с «Руководством по эксплуатации» (РЭ) поверяемого хроматографа.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К поверке хроматографов SHINE допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование с профессиональной подготовкой и опытом, вторую квалификационную группу по электробезопасности (до 1000 В), прошедшие специальное обучение в качестве поверителя средств измерений физико-химического состава и свойств веществ, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и РЭ на хроматограф SHINE.

5.2 Для снятия экспериментальных данных при выполнении операций поверки допускается участие сервис-инженера изготовителя или его авторизованного представителя или оператора, обслуживающего хроматограф SHINE (под контролем поверителя).

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки хроматографов SHINE применяют стандартные образцы, средства измерений и вспомогательные технические средства согласно таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Метрологические требования к средствам поверки

| Операции поверки, требующие применения средств поверки | Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки | Перечень рекомендуемых средств поверки |
|--|---|--|
| Раздел 10 Подготовка к поверке и опробование средства измерений | Средство измерений температуры, относительной влажности и атмосферного давления с диапазонами измерений, охватывающими условия по п. 4 | Термогигрометр ИВА-6А-КП-Д, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 46434-11 |
| | Вода деионизованная. | Вода по ГОСТ Р 52501-2005, степень очистки 1. |
| | Раствор гидроксида натрия (NaOH) 50 ммоль/дм ³ , приготовленный по п. 2.4 обязательного приложения А. | |
| | СО состава раствора хлорид-ионов (Cl-1), массовая концентрация хлорид-ионов 1 мг/см ³ , ПГ ±1 % (при Р=0,95) для приготовления | СО состава раствора хлорид-ионов (Cl-1) – ГСО 8747-2006. |

| Операции поверки, требующие применения средств поверки | Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки | Перечень рекомендуемых средств поверки |
|--|---|---|
| | контрольного раствора согласно п. 2.1 обязательного приложения А. | |
| | СО состава раствора ионов лития, массовая концентрация ионов лития 1,00 мг/см ³ , ПГ ±1 % (при P=0,95) для приготовления контрольного раствора согласно п. 2.2 обязательного приложения А. | СО состава раствора ионов лития – ГСО 7782-2000. |
| | СО состава водного раствора йодид-ионов, массовая концентрация йодид-ионов 1,00 г/дм ³ , ПГ ±1,0 % (при P=0,95) для приготовления контрольного раствора согласно п. 2.3 приложения А. | СО состава водного раствора йодид-ионов – ГСО 7620-99. |
| | Средство измерений массы не ниже 2 класса, диапазон измерений от 0,2 до 200,0 г, допускаемая абсолютная погрешность измерения ±0,0003 г для приготовления контрольного раствора по п. 2.4 приложения А. | Весы лабораторные электронные АТЛ-220d4-I, регистрационный номер в ФИФ ОЕИ 36268-07. |
| | Мерная посуда для приготовления контрольных растворов согласно обязательного приложения А. | Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2, 2-2000-2 по ГОСТ 1770-74. Пипетки 1-2-1, 1-2-20 по ГОСТ 29169-91. |
| | Реактивы и материалы для приготовления контрольных растворов. | Гидроксид натрия марка РМ-А по ГОСТ Р 55064-2012. Вода по ГОСТ Р 52501-2005, степень очистки 1. |
| Раздел 11 Проверка метрологических характеристик средства измерений | 3 контрольных раствора, приготовленные из СО состава растворов ионов – ГСО 8747-2006, ГСО 7782-2000, ГСО 7620-99 согласно п. 2.1 - п. 2.3 обязательного приложения А. | Раствор хлорид-ионов с массовой концентрацией 0,5 мкг/см ³ . Раствор ионов лития с массовой концентрацией 0,2 мкг/см ³ . Раствор йодид-ионов с массовой концентрацией 1 мкг/дм ³ . |

6.2 Стандартные образцы (СО) и средства измерений (СИ), применяемые для поверки хроматографов SHINE должны быть утвержденного типа, СИ на момент использования должны быть поверены, СО должны иметь действующие паспорта.

6.3 Допускается применение других средств поверки и СО состава утвержденного типа, соответствующих области применения поверяемого хроматографа SHINE, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого средства измерений с требуемой точностью.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки соблюдают требования безопасности электрических испытаний и измерений согласно ГОСТ 12.3.019, требования Приказа Министерства труда и социальной защиты РФ от 15 декабря 2020 г. № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», а также указания по обеспечению безопасности, изложенные в РЭ хроматографов SHINE.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре поверяемого хроматографа SHINE должно быть установлено:

- наличие маркировки и четких надписей на основных блоках хроматографа SHINE;
- наличие на маркировке заводского номера и модификации, обеспечивающих идентификацию каждого экземпляра средства измерений (СИ), и возможность их прочтения в процессе эксплуатации СИ;
- соответствие внешнего вида и комплектности хроматографа SHINE сведениям, приведенным в «Руководстве по эксплуатации» и описанию типа;
- отсутствие видимых повреждений основных блоков хроматографа SHINE, соединительных кабелей и сетевых разъемов.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре хроматографа SHINE выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Проверка соответствия программного обеспечения средства измерений

9.1 Для управления хроматографами SHINE, сбора и обработки данных измерений используется программное обеспечение (ПО) – Shine или ShineLab (в зависимости от модификации поверяемого хроматографа SHINE), устанавливаемое на внешний компьютер.

9.2 При выполнении поверки выполняют проверку соответствия следующих идентификационных данных программного обеспечения поверяемого хроматографа SHINE:

- наименование и/или идентификационное наименование ПО;
- номер версии (идентификационный номер) ПО.

9.2.1 Определение идентификационных данных ПО осуществляют при включении поверяемого хроматографа SHINE и запуска ПО с рабочего стола внешнего компьютера следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на команде «Help» («Справка»), в открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «About» («О программном продукте»), в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационное наименование ПО и номер версии.

9.2.2 Вид информационного окна с идентификационными данными ПО хроматографа SHINE зависит от модификации поверяемого хроматографа SHINE и используемого для данной модификации ПО и приведен на рисунке 1 (для программного обеспечения Shine хроматографа SHINE модификации CIC-D120) и рисунке 2 (для программного обеспечения ShineLab хроматографа SHINE портативной модификация CIC-P60).

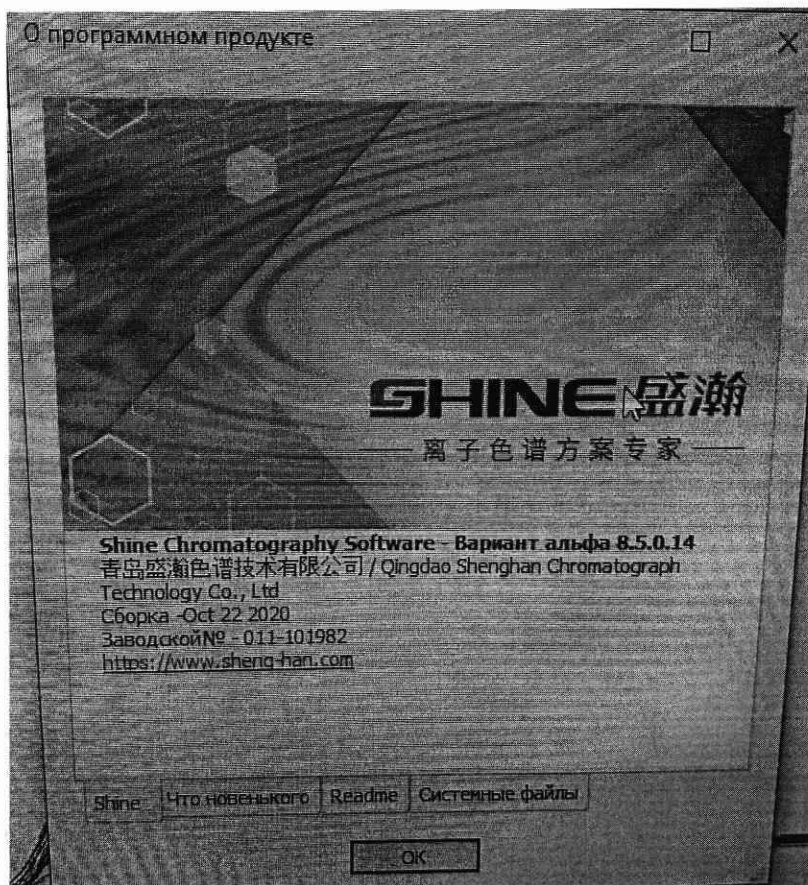


Рисунок 1 – Информационное окно с идентификационными данными ПО Shine хроматографа SHINE модификации CIC-D120

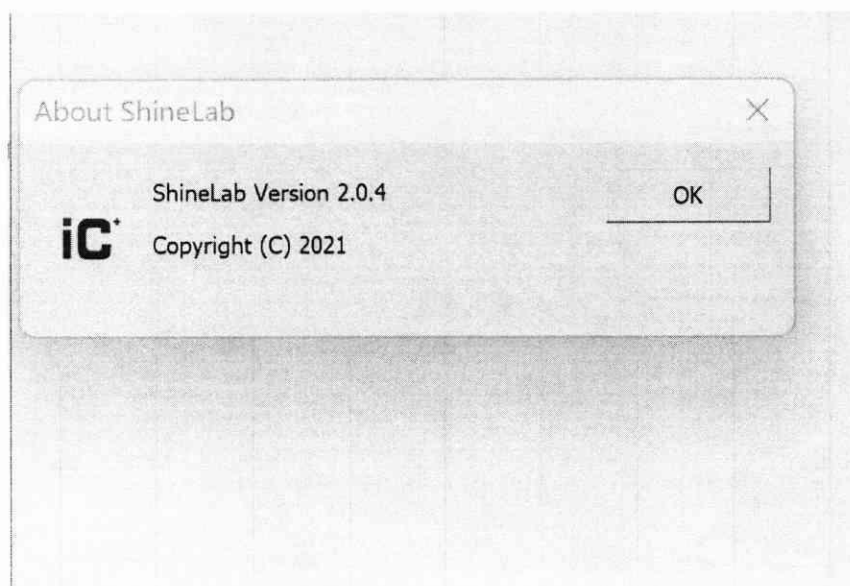


Рисунок 2 – Информационное окно с идентификационными данными ПО ShineLab хроматографа SHINE портативной модификация CIC-P60

9.3 Поверяемые хроматографы SHINE считаются выдержавшими поверку по п.9, если наименования и/или идентификационные наименования ПО и номера версий ПО соответствуют данным, указанным в описании типа средства измерений и приведенным в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Идентификационные данные ПО хроматографов SHINE

| Идентификационные данные (признаки) | Значение для модификации | | |
|---|--|-------------|---------------|
| | CIC-D100, CIC-D120, CIC-D150, CIC-D160, CIC-D180, CIC-D300 | CIC-D300+ | CIC-P60 |
| Наименование ПО | Shine | ShineLab | |
| Идентификационное наименование ПО | Shine Chromatography Software | ShineLab | |
| Номер версии (идентификационный номер) ПО | не ниже 8.1.0.00 | не ниже 2.0 | не ниже 2.0.4 |
| Цифровой идентификатор ПО | - | - | - |

10 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

10.1 Перед проведением поверки хроматографа SHINE выполняют подготовку хроматографа к работе в соответствии с «Руководством по эксплуатации» (РЭ), проводят внешний осмотр и проверку герметичности жидкостных линий хроматографа (от насоса до выхода аналитической колонки), а также готовят контрольные растворы согласно обязательного приложения А.

10.2 Проводят контроль условий поверки с помощью термогигрометра в соответствии с таблицей 3.

10.3 Осуществляют опробование поверяемого хроматографа SHINE в соответствии с РЭ на хроматограф. Для этого включают поверяемый хроматограф SHINE и после стабилизации режима работы определяют уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования.

10.3.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

10.3.1.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала поверяемого хроматографа SHINE проводят при отключенной колонке и подавителе (если имеется), хроматографирование производят без инъекции (ввода пробы контрольного вещества). Для этого вместо колонки между инжектором и детектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,25 мм и длиной 6 м, который создает необходимое для проведения измерений противодавление. Для имитации рабочего давления хроматографа между насосом и инжектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,075 мм длиной не более 1 м.

П р и м е ч а н и е – Допускается устанавливать колонку, если при использовании капилляра не удастся создать необходимое противодавление.

10.3.1.2 При определении уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала хроматографа SHINE используют элюент, указанный в РЭ в зависимости от типа детектора (детекторов) поверяемого хроматографа SHINE. Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала проводят для каждого детектора, входящего в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE, если иное не оговорено в заявке на поверку.

Рекомендуемый элюент и условия (режимы), при которых проводят опробование хроматографа SHINE и определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала приведены в таблице 5.

10.3.1.3 После выхода поверяемого хроматографа SHINE на режим записывают в течение часа нулевой сигнал детектора (детекторов) без ввода пробы.

Т а б л и ц а 5 – Условия (режимы), при которых проводят опробование хроматографа

| Условия (режимы) опробования | Детекторы | |
|--|---|--|
| | Кондуктометрические (SHD-6, SHD-7, SHD-8) | Электрохимические (SHE-2, SHE-8) |
| Элюент ¹⁾ | Деионизованная вода | Гидроксид натрия (NaOH) 50 ммоль/дм ³ |
| Скорость потока элюента ²⁾ | 1,0 см ³ /мин | 0,25 см ³ /мин |
| Постоянная времени | 1 с | 2 с |
| <p>¹⁾ Допускается использовать другой элюент при условии, что значение фактора удерживания (K) будет не менее 2.</p> $K = \frac{t_R - t_0}{t_0}$, где t_R – время удерживания анализируемого компонента, с или мин, t_0 – время элюирования неудерживаемого компонента (мертвое время), с или мин. | | |
| <p>²⁾ Допускается использовать иную скорость потока, в случае если конфигурация хроматографа (применяемые колонки, подавитель и т.п.) не рассчитан на работу с указанным в таблице 5 потоком.</p> | | |

10.3.2 Определение предела детектирования

10.3.2.1 Определение предела детектирования и далее метрологических характеристик согласно разделу 11 настоящей методики поверки выполняют на поверяемом хроматографе SHINE, укомплектованном соответствующими детектором (детекторами) и аналитической колонкой. Устанавливают температуру термостата (при его наличии) колонки 35 °С. В электролитическом подавителе фоновой электропроводности (при его наличии) устанавливают ток в соответствии с РЭ хроматографа. Подавительную колонку подсоединяют в соответствии с РЭ хроматографа SHINE.

10.3.2.2 Предел детектирования определяют с использованием контрольных веществ и при соблюдении условий, указанных в таблице 6, в зависимости от типа детектора (детекторов), входящего в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE.

Рекомендуемые значения массовой концентрации контрольного вещества, условия (режимы), при которых проводят определение предела детектирования, указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Условия (режимы), при которых определяют предел детектирования и метрологические характеристики хроматографов SHINE

| Условия (режимы) опробования | Детекторы | | |
|--|---|---|----------------------------------|
| | Кондуктометрические (SHD-6, SHD-7, SHD-8) | | Электрохимические (SHE-2, SHE-8) |
| Контрольный раствор ¹⁾ | Раствор хлорид-ионов в воде (для определения анионов) | Раствор литий-ионов в воде (для определения катионов) | Раствор йодид-ионов в воде |
| Массовая концентрация компонента в контрольном растворе | 0,5 мкг/см ³ | 0,2 мкг/см ³ | 1 мкг/дм ³ |
| Объем пробы | 25 мм ³ | 25 мм ³ | 25 мм ³ |
| Скорость потока элюента ²⁾ | 1,0 см ³ /мин | | 0,25 см ³ /мин |
| <p>¹⁾ Процедура приготовления контрольных растворов приведена в приложении А.</p> <p>²⁾ Допускается использовать иную скорость потока, в случае если конфигурация хроматографа (применяемые колонки, подавитель и т.п.) не рассчитана на работу с указанным в таблице 6 потоком.</p> | | | |

10.3.2.3 Для определения предела детектирования вводят в хроматограф шесть или более раз соответствующий проверяемому детектору контрольный раствор (таблица 6). Контрольный раствор вводят с помощью автосамплера или микрошприца.

11 Проверка метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение относительного СКО выходного сигнала детекторов хроматографа

11.1.1 Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех детекторов, входящих в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE, при условиях (режимах), указанных в таблице 6. Измерения проводят после процедур опробования и выхода поверяемого хроматографа SHINE на заданный режим (не более 2 ч).

11.1.2 Относительное СКО выходного сигнала определяют для всех нормируемых информативных параметров выходного сигнала: времени удерживания t , площади S хроматографического пика.

Примечание – Допускается совмещать определение относительного СКО выходного сигнала с определением предела детектирования по 10.3.2 методики поверки.

11.1.3 После выхода поверяемого хроматографа SHINE на заданный режим, ввести не менее трех проб контрольного вещества для насыщения колонки. Затем для определения относительного СКО выходного сигнала произвести последовательно 6-10 дозирования (вводов пробы) контрольного вещества с регистрацией выходных сигналов хроматографа (хроматограмм) с помощью ПО поверяемого хроматографа SHINE.

11.2 Определение относительного изменения выходного сигнала детекторов хроматографа (по площади пика) за 8 ч непрерывной работы

11.2.1 Определение относительного изменения параметров выходного сигнала за 8 ч непрерывной работы проводят для всех детекторов, входящих в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE, при условиях и режимах измерений, указанных в таблице 6 по одному информативному параметру выходного сигнала (площади пика S).

Примечание – Рекомендуется перед началом измерений провести двухчасовой прогон хроматографа SHINE для насыщения колонки.

11.2.2 Используя контрольный раствор в зависимости от типа детектора (таблица 6), проводят не менее 6 последовательных измерений выходных сигналов согласно п. 11.1.

По полученным хроматограммам определяют значения информативных параметров выходного сигнала и вычисляют их средние арифметические значения (\bar{X}_0).

11.2.3 Через 8 ч непрерывной работы поверяемого хроматографа SHINE повторяют измерения согласно п. 11.1 и вновь определяют средние арифметические значения информативных параметров выходного сигнала (\bar{X}_T).

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 Подтверждение соответствия хроматографов SHINE метрологическим требованиям при проверке уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

12.1.1 Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора хроматографа SHINE (Δ_x) принимают равным максимальному значению амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с.

12.1.2 За дрейф нулевого сигнала детектора хроматографа SHINE принимают наибольшее смещение уровня нулевого сигнала в течение 1 часа при регистрации хроматограммы без ввода пробы. Допускается регистрировать нулевой сигнал в течение 30 мин с последующей экстраполяцией до 1 часа (для электрохимического детектора).

Примечание – Допускается проводить расчет уровня флуктуационного шума и дрейфа нулевого сигнала при помощи программного обеспечения хроматографов SHINE, используя для сбора данных шаблоны ПО или процедуры автоматизации отчета в следующей последовательности вкладок меню ПО: «Хроматограмма» → «Шум и дрейф» → «Оценка шума по ASTM».

12.1.3 Полученные значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детектора (детекторов) хроматографа SHINE не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

12.2 Подтверждение соответствия хроматографов SHINE метрологическим требованиям при проверке предела детектирования

12.2.1 Предел детектирования – C_{min} , г/см³, для каждого детектора, входящего в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE, рассчитывают по формуле

$$C_{min} = \frac{2\Delta_x \cdot G \cdot 10^{-9}}{\bar{h} \cdot \mu_{0,5} \cdot V} \quad \text{или} \quad C_{min} = \frac{2\Delta_x \cdot G \cdot 10^{-9} \cdot 60}{\bar{S} \cdot V}, \quad (1)$$

где G – количество контрольного вещества, мг, определяемое по формуле

$$G = C \cdot V_{доз}, \quad (2)$$

где C – массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм³;

$V_{доз}$ – объем введенной пробы контрольного вещества, мм³;

V – скорость потока элюента, см³/мин;

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

Δ_x – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (измеряют после выхода стабилизации режима работы хроматографа), равный максимальному значению амплитуды повторяющихся колебаний нулевого (без ввода пробы) сигнала детектора хроматографа с периодом не более 20 с, зарегистрированное на выходе усилителя выходного сигнала детектора или определенное с помощью ПО хроматографа;

\bar{h} – среднее арифметическое значение высоты пика контрольного вещества;

\bar{S} – среднее арифметическое значение площади пика контрольного вещества.

Примечания

1 Величины Δ_x , \bar{h} измеряют в единицах, указанных в РЭ на хроматограф: в мВ, мА, мм или единицах счета.

2 Величину \bar{S} измеряют в единицах, указанных в РЭ на хроматограф: в (мВ·с), (мА·с), (мм·с) или (единицах счета·с).

Полученные значения предела детектирования детектора (детекторов) хроматографа SHINE не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

12.3 Подтверждение соответствия хроматографов SHINE метрологическим требованиям при проверке относительного СКО выходного сигнала детекторов хроматографа

12.3.1 По полученным по п. 11.1 хроматограммам определяют значения параметров выходного сигнала – $X_j(t, S)$ и вычисляют соответствующие средние арифметические значения выходного сигнала по каждому информативному параметру (времени удерживания t , площади пика S) – $\bar{X}(t, S)$ по формуле

$$\bar{X}(t, S) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_j(t, S), \quad (3)$$

где n – количество измерений (последовательных циклов анализа), $n \geq 6$.

12.3.2 Значения относительного СКО выходного сигнала детектора по каждому информативному параметру выходного сигнала (времени удерживания t , площади пика S) определяют по формуле

$$\sigma(t, S) = \frac{100}{\bar{X}(t, S)} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (X_j(t, S) - \bar{X}(t, S))^2}{(n-1)}}, \quad (4)$$

где n – число наблюдений, полученное после исключения аномальных результатов наблюдений (при их наличии) по последовательным циклам анализа.

12.3.3 Полученные значения относительного СКО выходного сигнала не должны превышать значений, указанных в таблице 1, для всех детекторов, входящих в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE.

12.4 Подтверждение соответствия хроматографов SHINE метрологическим требованиям при проверке относительного изменения выходного сигнала детекторов хроматографа (по площади пика) за 8 ч непрерывной работы

12.4.1 Относительное изменение выходного сигнала (по площади пика) детектора хроматографа SHINE за 8 ч непрерывной работы рассчитывают по формуле

$$\delta_T(S) = \frac{\bar{X}_T(S) - \bar{X}_0}{\bar{X}_0} \cdot 100, \quad (5)$$

где \bar{X}_0 – среднее арифметическое значение выходного сигнала (по площади пика) детектора поверяемого хроматографа SHINE в начальный момент времени, единицы счета·с или единицы счета·мин (для модификаций SIC-D300+ и SIC-P60);

$\bar{X}_T(S)$ – среднее арифметическое значение выходного сигнала (по площади пика) детектора через 8 ч непрерывной работы поверяемого хроматографа SHINE, единицы счета·с или единицы счета·мин (для модификаций SIC-D300+ и SIC-P60).

12.4.2 Полученные значения относительного изменения выходного сигнала детектора хроматографа (по площади пика) за 8 ч непрерывной работы не должны превышать значений, указанных в таблице 1, для всех детекторов, входящих в комплект поставки поверяемого хроматографа SHINE.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки хроматографов SHINE оформляют протоколом произвольной формы.

13.2 При положительных результатах поверки хроматограф SHINE признают пригодным к применению и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

13.3 Нанесение знака поверки на хроматограф SHINE не предусмотрено. Пломбирование хроматографов SHINE не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки поверяемый хроматограф SHINE признают непригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и оформляют результаты поверки в соответствии с Приказом Минпром-

торга России от 31 июля 2020 г. № 2510 или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

13.5 Сведения о результатах поверки с учетом объема проведенной поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений» или действующими на момент поверки нормативно-правовыми актами в области обеспечения единства измерений.

Зав. лабораторией 223 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.В. Соби́на

Ведущий инженер лаб. 223 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Н.А. Ки́м

Методика приготовления контрольных растворов для поверки хроматографов SHINE

Настоящая методика предназначена для приготовления контрольных водных растворов хлорид-ионов, ионов лития, йодид-ионов, раствора гидроксида натрия (NaOH) 50 ммоль/дм³, используемых при поверке хроматографов SHINE при проверке метрологических характеристик.

Контрольные растворы хранению не подлежат. Все контрольные растворы использовать в день приготовления.

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 1.1 СО состава раствора хлорид-ионов (Cl-1) – ГСО 8747-2006, массовая концентрация хлорид-ионов 1 мг/см³, ПГ ±1 % (при P=0,95);
- 1.2 СО состава раствора ионов лития – ГСО 7782-2000, массовая концентрация ионов лития 1,00 мг/см³, ПГ ±1 % (при P=0,95);
- 1.3 СО состава водного раствора йодид-ионов – ГСО 7620-99, массовая концентрация йодид-ионов 1,00 г/дм³, ПГ ±1,0 % (при P=0,95);
- 1.4 Гидроксид натрия марка РМ-А по ГОСТ Р 55064-2012;
- 1.5 Вода по ГОСТ Р 52501-2005, степень очистки 1 (деионизованная вода);
- 1.6 Весы лабораторные аналитические любого типа не ниже 2 класса, диапазон измерений 0,2 до 200,0 г, допускаемая абсолютная погрешность измерения ±0,0003 г;
- 1.7 Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2, 2-2000-2 по ГОСТ 1770-74;
- 1.8 Пипетки 1-2-1, 1-2-20 по ГОСТ 29169-91;

Примечание – Допускается применение других СО состава утвержденного типа, отличных от приведенных в разделе 1 приложения А, при условии обеспечения аналогичных метрологических характеристик, необходимой точности измерений, и имеющих метрологическое подтверждение пригодности их применения.

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

- 2.1 Приготовление контрольного раствора хлорид-ионов с массовой концентрацией 0,5 мкг/см³
1 см³ раствора ГСО 8747-2006 с массовой концентрацией хлорид-ионов 1 мг/см³ пипеткой вместимостью 1 см³ вносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³ и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрических детекторов (для определения анионов).

2.2 Приготовление контрольного раствора ионов лития с массовой концентрацией $0,2 \text{ мкг/см}^3$

1 см^3 раствора ГСО 7782-2000 с массовой концентрацией ионов лития $1,00 \text{ мг/см}^3$ пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой (раствор № 1).

Аликвоту раствора № 1 объемом 20 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой (контрольный раствор $0,2 \text{ мкг/см}^3$).

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрических детекторов (для определения катионов).

2.3 Приготовление контрольного раствора йодид-ионов с массовой концентрацией 1 мкг/дм^3

1 см^3 раствора ГСО 7620-99 с массовой концентрацией йодид-ионов $1,00 \text{ г/дм}^3$ пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизованной водой.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик электрохимических детекторов.

2.4 Приготовление раствора гидроксида натрия (NaOH) 50 ммоль/дм^3

Навеску гидроксида натрия массой 2 г взвешивают на весах с погрешностью не более $\pm 0,0003 \text{ г}$, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и разбавляют до метки деионизованной водой.

Раствор используют в качестве элюента для электрохимических детекторов.