

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»



А.Н. Пронин

14 апреля 2023 г.

М.п.
Зам. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
Чекирда Константин Владимирович

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы жидкостные ионные СИС-D180

Методика поверки

МП-242-2535-2023

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

А.В. Колобова

Старший научный сотрудник
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов в области
физико-химических измерений

М.А. Мешалкин

Санкт-Петербург
2023

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы жидкостные ионные СИС-D180 (далее по тексту - хроматографы) и устанавливает методы и средства их поверки.

Требования по обеспечению прослеживаемости поверяемого хроматографа к государственным первичным эталонам единиц величин выполняются путем реализации на хроматографе методик измерений с применением стандартных образцов утвержденного типа, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации по ГОСТ 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»:

ГЭТ 217-2018 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов;

ГЭТ 176-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

ГЭТ 196-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2019 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки – прямое измерение поверяемым средством величины, функционально связанной с величиной, воспроизводимой стандартным образцом.

Примечания

1 При пользовании настоящей методикой поверки 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.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2 Перечень операций поверки

При проведении поверки должны выполняться операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

| Наименование операции | Проведение операции при поверке | | Номер пункта методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки |
|--|---------------------------------|---------------|--|
| | первичной | периодической | |
| Внешний осмотр | Да | Да | 7 |
| Подготовка к поверке и опробование | Да | Да | 8 |
| Проверка соответствия программного обеспечения | Да | Да | 9 |
| Определение метрологических характеристик: - определение предела детектирования - определение относительного СКО выходного сигнала; - определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы | Да | Да | 10.1 |
| | Да | Да | 10.2 |
| | Да | Нет | 10.3 |
| Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям | Да | Да | 11 |
| Оформление результатов поверки | Да | Да | 12 |

3 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 17 до 28 °С;
- относительная влажность воздуха не более 75 %.

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются лица имеющие навыки работы с хроматографами.

5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства поверки по таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

| Операции поверки, требующие применение средств поверки | Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки | Перечень рекомендуемых средств поверки |
|---|---|---|
| Раздел 3 Требования к условиям проведения поверки | <p>Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от +10 до +40 °С, абсл. погрешность не более $\pm 1,0$ °С.</p> <p>Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне не более 85 %, абсл. погрешность не более ± 5 %.</p> | Прибор комбинированный Testo 608-N1 (регистрационный номер в ФИФ № 53505-13) |
| Раздел 10 Определение метрологических характеристик, Приложение А | <p>Стандартный образец состава раствора нитрат-ионов с массовой концентрацией от 0,5 до 1,0 г/дм³ и относительной погрешностью не более 2,0 %.</p> <p>Стандартный образец состава раствора ионов натрия с массовой концентрацией от 0,5 до 1,0 г/дм³ и относительной погрешностью не более 2,0 %.</p> <p>Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 2 класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 50 см³; 100 см³; 1000 см³.</p> <p>Пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91 2-го класса точности класса точности, вместимостью 0,5; 1,0; 5,0 см³, либо дозатор пипеточный одноканальный с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более 2 %.</p> | <p>Стандартный образец состава раствора нитрат-ионов ГСО 7454-98</p> <p>Стандартный образец состава раствора ионов натрия ГСО 7439-98</p> |

5.2 При приготовлении контрольных растворов в качестве растворителя используется вода деионизованная.

5.3 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов с требуемой точностью.

5.4 Все средства измерений, используемые при поверке, должны быть поверены, а стандартные образцы иметь действующие паспорта

6 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки хроматографов следует соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденных Приказом Минтруда России от 15.12.2020 № 903н, а также требования безопасности, содержащиеся в Руководстве по эксплуатации хроматографов.

7 Внешний осмотр

7.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие хроматографов следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений (трещин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность;
- исправность органов управления;
- соответствие маркировки требованиям эксплуатационной документации.

7.2 Хроматографы считают выдержавшими внешний осмотр, если они соответствуют указанным выше требованиям.

8 Подготовка к поверке и опробование

8.1 Подготовка к поверке

8.1.1 Перед проведением поверки следует изучить Руководство по эксплуатации хроматографа (далее – РЭ) и настоящую методику, а также обеспечить выполнение требований техники безопасности согласно разделу 6 и выполнение условий проведения поверки согласно разделу 3 методики поверки.

8.1.2 Подготавливают средства поверки, перечисленные в разделе 5.

8.1.3 Подготавливают контрольные растворы согласно Приложению А.

8.1.4 Подготавливают хроматограф к работе в соответствии с РЭ. Подключают хроматограф к сети, включают электропитание и прогревают хроматограф в течение 30 мин

8.1.5 Подготавливают к приему данных компьютер и программное обеспечение (далее – ПО) согласно Руководству пользователя программного обеспечения.

8.1.6 Перед выполнением операций по п. 10 настоящей методики поверки требуется удалить хроматографическую колонку, установить вместо колонки капилляр со следующими параметрами: 0,1 (внутр. диаметр) x 1850 мм (длина) либо другой, гарантирующий создание соответствующего противодавления. Допускается использование хроматографической колонки, если это позволяет специфика эксплуатации оборудования и колонки.

П р и м е ч а н и е - Допускается проведение проверки соответствия программного обеспечения (см. раздел 9), не дожидаясь окончания времени прогрева хроматографа.

8.2 Опробование

Опробование хроматографа проводится в автоматическом режиме после включения питания. Результаты опробования считают положительными, если в процессе автотестирования не возникло сообщений об ошибках.

9 Проверка соответствия программного обеспечения

9.1 Запускают ПО стандартными средствами операционной системы. В главном окне ПО последовательно выполняют следующие команды:

Help⇒About⇒вкладка (внизу) System Files →открывается таблица, в которой выбрать строку Versus of application, в которой указана версия ПО.

9.2 Результат проверки считают положительным, если номер версии ПО соответствует идентификационным данным, указанным в разделе «Программное обеспечение» описания типа средства измерений» или выше.

10 Определение метрологических характеристик

10.1 Определение относительного СКО выходного сигнала

10.1.1 Залить в вials для автосемплера контрольные растворы нитрат-ионов и ионов натрия с массовой концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ мг/см³; произвести 6 последовательных измерений (объем вводимой пробы 25 мкл). В случае отсутствия автосемплера ввод контрольного раствора осуществляется с помощью микрошприца для хроматографии.

10.1.2 С помощью программного обеспечения хроматографа рассчитать площади пиков и время удерживания контрольных веществ.

10.1.3 Обработать полученные результаты в соответствии с указаниями, приведенными в п.п. 10.1.4 - 10.1.5.

10.1.4 Используя данные, полученные в п. 10.1.3 рассчитать ОСКО выходного сигнала по площади пиков с помощью электронных таблиц (например MS Excel) либо вручную по формуле 1. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21; ГОСТ Р 8.736-2011), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

$$S = \frac{100}{X} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n-1}} \quad (1)$$

где: X_i – результат i -го измерения выходного сигнала (площади пика или времени удерживания);

X - среднее значение параметра выходного сигнала (площади пика или времени удерживания).

n – число измерений.

10.1.5 Используя данные, полученные в п. 10.1.3, рассчитать ОСКО времени удерживания с помощью электронных таблиц (например MS Excel) либо вручную по формуле 1. При этом недостоверные результаты измерений, которые можно оценить как выбросы (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, п. 3.21; ГОСТ Р 8.736-2011), отбраковываются и не учитываются в расчетах. В случае обнаружения выбросов проводят необходимое дополнительное число измерений.

10.2 Определение предела детектирования

10.2.1 Используя программу управления хроматографом определить уровень (размах) флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX) на участке хроматограммы, предшествующем выходу контрольного вещества. За уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимают максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с (при этом единичные выбросы не учитываются).

10.2.2 Залить в вials для автосемлера контрольные растворы нитрат-ионов и ионов натрия с массовой концентрацией $2,0 \cdot 10^{-4}$ мг/см³ (объем вводимой пробы 25 мкл); произвести 2 последовательных измерения.

10.2.3 С помощью программного обеспечения хроматографа рассчитать площади пиков и время удерживания контрольных веществ.

10.2.4 Для расчета предела детектирования используют среднее значение площади пика выходного сигнала X_{cp} , полученное в пункте 10.2.3 и значение уровня флуктуационных шумов ΔX полученное в пункте 10.2.1.

Предел детектирования в г/см³ рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{мин}} = \frac{2 \times \Delta X \times G}{X_{\text{cp}} \times V} \quad (2)$$

где:

ΔX – уровень флуктуационных шумов, мкСм/см;

V – скорость элюента, см³/мин;

G – масса контрольного вещества в граммах, $G = C \cdot V_{\text{доз}}$;

C – массовая концентрация контрольного вещества в мг/дм³;

$V_{\text{доз}}$ – объем вводимой пробы контрольного вещества, дм³;

X_{cp} – среднее значение площади пика, мкСм/см · мин.

10.3 Определение относительного изменения выходного сигнала δt за 4 часа непрерывной работы.

10.3.1 После выполнения операций по пунктам 10.1 и 10.2 хроматограф не выключать в течение 4-х часов.

10.3.2 Через 4 часа непрерывной работы хроматографа повторяют измерения в соответствии с пунктом 10.1.2 и пунктом 10.1.3. Относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле:

$$\delta_t = (X_t - X) \cdot 100 / X \quad (3)$$

где: X – среднее значение площади пика ($n=6$) в начальный момент времени;

X_t – среднее значение площади пика ($n=6$) через 4 часа непрерывной работы.

П р и м е ч а н и е - Не допускается отключение хроматографа от сети питания до завершения повторных измерений.

11 Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

Хроматограф соответствует метрологическим требованиям, указанным в его описании типа, если полученные значения ОСКО площади пика, ОСКО времени удерживания и предела детектирования соответствуют значениям, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Предельные допускаемые значения метрологических характеристик

| Наименование характеристики | Значение |
|--|-------------------|
| Предел детектирования, г/см ³ , не более: | |
| -по нитрат-ионам | $5 \cdot 10^{-9}$ |
| -по ионам натрия | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала, %: | |
| -по времени удерживания | 2,0 |
| -по площади пика | 2,0 |
| Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа (по площади пика) за 4 часа непрерывной работы, % | $\pm 7,0$ |

12 Оформление результатов поверки

12.1 Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку.

12.2 Сведения о результатах поверки СИ передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации.

12.3 При положительных результатах поверки по заявлению владельца хроматографа или лица, предоставившего хроматограф в поверку, оформляют свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие хроматографа метрологическим требованиям в указанном в описании типа. Нанесение знака поверки на хроматограф не предусмотрено.

12.4 При отрицательных результатах поверки хроматограф к применению не допускают, по заявлению заказчика выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.

Приложение А
(обязательное)
Методика приготовления контрольных растворов

1 Для приготовления контрольных растворов следует применять следующие стандартные образцы и средства измерений:

- стандартный образец состава раствора ионов натрия (ГСО 7439-98)
- стандартный образец состава раствора нитрат-ионов (ГСО 7454-98).
- посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 2 класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 50 см³; 100 см³; 1000 см³;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227-91 2-го класса точности класса точности, вместимостью 0,5, 1,0, 5,0 см³, либо дозатор пипеточный одноканальный с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более 2 %;
- вода деионизованная.

Допускается применять для приготовления контрольных растворов другие средства измерений и стандартные образцы, позволяющие приготовить контрольные растворы с относительной погрешностью не хуже, чем указано в таблице А1.

2 Приготовление контрольных растворов.

2.1 Используя формулу (А.1), производят расчет объема стандартного образца и объема воды, необходимых для получения основного раствора с массовой концентрацией определяемого иона 0,1 мг/см³.

2.2 Далее, используя формулу (А.1), основной раствор вторично разбавляют до массовой концентрации, требуемой для поверки (см. таблицу А1). При помощи градуированной пипетки или дозатора переносят рассчитанный объем основного раствора в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ (или 1000 см³), доливают до метки водой и перемешивают.

2.3 Действительное значение массовой концентрации иона в растворе (C_1 , мкг/см³) вычисляют по формуле:

$$C_1 = C_o \cdot \frac{V_o}{V_k}, \quad (\text{А.1})$$

где C_o - действительное значение массовой концентрации ионов в стандартном образце (основном растворе) г/см³.

V_o - Объем стандартного образца (основного) раствора, использованный для приготовления данного раствора.

V_k - общий объем приготовленного раствора (100 см³ или 1000 см³).

Таблица А1 – Контрольные растворы

| Наименование контрольного раствора | Назначение Контрольного раствора | Концентрация контрольного раствора | Относительная погрешность, %, не более |
|------------------------------------|---|--|--|
| Раствор нитрат ионов | Определение предела детектирования | $2,0 \cdot 10^{-4}$ мг/см ³ | ±5,0 |
| Раствор нитрат ионов | Определение относительного СКО выходного сигнала и изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы | $1,0 \cdot 10^{-2}$ мг/см ³ | ±3,0 |
| Раствор ионов натрия | Определение предела детектирования | $2,0 \cdot 10^{-4}$ мг/см ³ | ±5,0 |
| Раствор ионов натрия | Определение относительного СКО выходного сигнала и изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы | $1,0 \cdot 10^{-2}$ мг/см ³ | ±3,0 |

Приготовленные контрольные растворы должны быть использованы в течение 24-х часов после приготовления.

Приложение Б
(рекомендуемое)
Форма протокола измерений

Протокол № _____ от _____

Наименование СИ: _____

Регистрационный номер в ФИФ ОЕИ _____, зав.№ _____, принадлежащий

Обозначение методики поверки _____

Условия проведения поверки

| | |
|----------------------------------|--|
| Температура окружающей среды, °С | |
| Относительная влажность, % | |

Средства поверки

Результаты поверки

1. Внешний осмотр _____
2. Наименование и версия автономного программного обеспечения _____

3. Опробование _____

4. Определение метрологических характеристик хроматографа

4.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Таблица 1 - Относительное СКО выходного сигнала

| № | Значение выходного сигнала | | Относительное СКО выходного сигнала, % | | | |
|---|----------------------------|-------|--|-----------------|---|-----------------|
| | | | Результаты расчета | | Предельное допускаемое значение, не более | |
| | t_i , мин | S_i | По времени удерживания | По площади пика | По времени удерживания | По площади пика |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| 4 | | | | | | |
| 5 | | | | | | |
| 6 | | | | | | |

4.2 - Определение предела детектирования

Таблица 2- Предел детектирования

| Контрольное вещество (концентрация) | Объем вводимой пробы, мм ³ (мкл) | Масса введенн. контр. вещества, г | Уровень флуктуационных шумов (Δ_x), мкСм/см | Площадь выходного сигнала, мкСм/см·мин | Скорость элюента, см ³ /мин | Предел детектирования, г/см ³ |
|--|---|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Нитрат-ионы ($2 \cdot 10^{-4}$ мг/см ³) | | | | | | |
| Ионы натрия ($2 \cdot 10^{-4}$ мг/см ³) | | | | | | |

Измерения выполнил: _____

Выводы о соответствии результатов определения метрологических характеристик (МХ) хроматографа предъявляемым требованиям (отметить ниже):

- метрологические характеристики соответствуют предъявляемым требованиям;
- метрологических характеристик не соответствуют предъявляемым требованиям.