

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

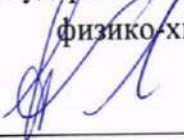
11 сентября 2025 г.

Государственная система обеспечения единства измерений


Хроматографы жидкостные
Logi-CHROM

Методика поверки
МП-242-2616-2025

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

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Перечень операций поверки	3
3. Требования к условиям проведения поверки	4
4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку	4
5. Метрологические и технические требования к средствам поверки	5
6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки	5
7. Внешний осмотр	6
8. Подготовка к поверке и опробование	6
9. Проверка программного обеспечения средства измерений	6
10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям	7
11. Оформление результатов поверки	10
ПРИЛОЖЕНИЕ А	11

1. Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на хроматографы жидкостные Logi-CHROM (далее – хроматографы) и устанавливает методы и средства их поверки.

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

ГЭТ 217-2018 – государственный первичный эталон (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 196-2023 – ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов;

ГЭТ 208-2024 – 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.

Допускается проведение периодической поверки хроматографа с меньшим количеством детекторов (из числа входящих в его состав).

2. Перечень операций поверки

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	Первичной поверке	Периодической поверке	
1	2	3	4
Внешний осмотр	да	да	п. 7
Подготовка к поверке и опробование	да	да	п. 8

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Проверка программного обеспечения	да	да	п. 9
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям			п. 10
– определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	да	да	п. 10.1
– определение пределов детектирования	да	да	п. 10.2
– определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	да	да	п. 10.3
– определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы	да	да	п. 10.4
– подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям	да	да	п. 10.5

3. Требования к условиям проведения поверки

3.1. При проведении поверки необходимо соблюдать следующие климатические условия:

- температура окружающего воздуха, °C: от +17 до +28;
- относительная влажность воздуха, %: не более 75.

3.2. При поверке не допускаются механические воздействия на хроматограф, отклонения от рабочего положения, а также наличие пыли и паров агрессивных веществ, вызывающих коррозию.

4. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1. К проведению поверки допускаются лица, изучившие методику поверки средств измерений и руководство по эксплуатации хроматографов, прошедшие инструктаж по технике безопасности в установленном порядке и обладающие навыками работы со средствами измерений, основанными на хроматографических методах.

5. Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1. При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8 Подготовка к поверке и опробование	Средство измерений температуры и относительной влажности окружающего воздуха с диапазонами измерений, охватывающими условия поверки по п. 3, и абсолютной погрешностью измерения температуры не более $\pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности – не более $\pm 5,0\text{ }\%$	Прибор комбинированный Testo 608-H1 (рег. № в ФИФ по ОЕИ 53505-13)
п. 10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям	Стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле. Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли антрацена: от 0,19 до 0,21 мг/см ³ , с границами допускаемой относительной погрешности при $P = 0,95$ не более $\pm 3,0\text{ }\%$	Стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле ГСО 8749-2006
	Ацетонитрил сорт 0 или сорт 1 по ТУ 2634-002-54260861-2013 торговой марки «Криохром» или аналогичный; Колба мерная вместимостью 10 см ³ не ниже второго класса точности по ГОСТ 1770-74; Пипетки градуированные вместимостью 1; 5 см ³ не ниже второго класса точности по ГОСТ 29227-91	

5.2. Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь актуальную запись о поверке в ФИФ по ОЕИ, а стандартные образцы – действующие паспорта.

5.3. Допускается применение иных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого средства измерений с точностью, необходимой для подтверждения его метрологических характеристик.

5.4. При приготовлении контрольных растворов в качестве растворителя используется ацетонитрил сорт 0 или сорт 1 по ТУ 2634-002-54260861-2013 торговой марки «Криохром» или аналогичный.

6. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1. При проведении поверки хроматографов необходимо соблюдать требования Приказа Минтруда России от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок», требования ГОСТ 12.2.007.0-75, а также требования руководства по эксплуатации хроматографов.

7. Внешний осмотр

7.1. При внешнем осмотре устанавливают соответствие хроматографов следующим требованиям:

- отсутствие видимых дефектов, способных повлиять на безопасность проведения поверки или ее результаты;
- исправность органов управления;
- соответствие внешнего вида хроматографа сведениям, приведенным в описании типа;
- четкость обозначений и маркировки.

7.2. Хроматографы считаются выдержавшими внешний осмотр при условии соответствия указанным выше требованиям.

7.3. В случае выявления при внешнем осмотре повреждений или дефектов, способных повлиять на безопасность проведения поверки или ее результаты, поверка может быть продолжена только после устранения указанных недостатков.

8. Подготовка к поверке и опробование

8.1. Подготовка к поверке.

8.1.1. Перед проведением поверки необходимо изучить настоящую методику поверки, проверить соответствие условий поверки требованиям раздела 3, а также обеспечить выполнение требований техники безопасности согласно разделу 6 настоящей методики.

8.1.2. Подготовить средства поверки, перечисленные в разделе 5 настоящей методики поверки.

8.1.3. Подготовить поверяемый хроматограф в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.1.4. Перед проведением процедур по определению метрологических характеристик выдержать хроматограф не менее 2 часов в условиях, указанных в п. 3 настоящей методики.

8.1.5. Подготовить контрольный раствор согласно приложению А настоящей методики поверки.

8.2. Опробование.

8.2.1. Опробование хроматографа проводится в автоматическом режиме после включения питания. Результаты опробования считаются положительными, если после включения питания и запуска управляющего программного обеспечения (далее – ПО) открывается главное окно ПО и отсутствуют сообщения об ошибках.

9. Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1. Проверка идентификационных данных ПО проводится после его запуска. Идентификационное наименование и версия автономного ПО определяются через главное окно программы: Laura → About. В открывшемся окне отображаются сведения о текущей версии ПО.

9.2. Результат проверки считается положительным, если идентификационное наименование и версия ПО соответствуют сведениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные (признаки) ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Laura
Номер версии (идентификационный номер) ПО	6.x.x.xx ¹⁾
Цифровой идентификатор ПО	—
¹⁾ Номер версии записывается в виде метрологически значимой (неизменяемой) части ПО, указанной в виде цифрового обозначения в начале номера версии, и последующим рядом цифр, принимающих значения от 0 до 9, которые описывают модификации ПО (обозначенных буквами «x»).	

10. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

10.1. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала.

10.1.1. При проведении поверки спектрофотометрических детекторов для определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала необходимо удалить хроматографическую колонку и установить на ее место капилляр, обеспечивающий противодавление от 2 до 10 МПа при скорости потока элюента 1 мл/мин. Рекомендуется использовать капилляр со следующими параметрами: внутренний диаметр – 0,12 мм, длина – 2000 мм либо иной капилляр, обеспечивающий аналогичное противодавление.

В качестве элюента используется вода для хроматографии.

10.1.2. При поверке рефрактометрического дифференциального детектора для определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала необходимо удалить хроматографическую колонку и установить на ее место капилляр для промывки системы водой для хроматографии. Перед записью нулевого сигнала ячейка сравнения и измерительная ячейка должны быть заполнены водой. Вход и выход детектора рекомендуется заглушить.

10.1.3. Перед началом измерений хроматографическая система должна быть тщательно промыта. Затем необходимо прокачивать элюент со скоростью 1 мл/мин в течение не менее одного часа для стабилизации параметров.

10.1.3.1. В программном обеспечении хроматографа необходимо задать следующие параметры:

- Для спектрофотометрического детектора с изменяемой длиной волны DL-241-25:
Длина волны: 254 нм
Частота сбора данных: 1 с (Dwell)
- Для спектрофотометрического детектора с диодной матрицей DL-241-28:
Длина волны: 254 нм
Частота сбора данных: 1 с (Dwell)
- Для рефрактометрического дифференциального детектора DL-241-38:
Температура: 40 °C
Частота сбора данных: 1 с (Dwell)

10.1.4. Запись хроматограммы для определения дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала осуществляется в течение 60 минут. Допускается проведение записи в

течение 30 минут с последующей экстраполяцией до 60 минут. Применяется шкала с максимальной чувствительностью в координатах «сигнал (в единицах детекции) – время».

Уровень флуктуационных шумов (ΔX) определяется как максимальная амплитуда повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

Дрейф нулевого сигнала принимается равным смещению нулевого сигнала за 60 минут.

10.2. Определение пределов детектирования.

10.2.1. Предел детектирования контрольного вещества определяется для каждого типа детектора.

10.2.2 Для определения предела детектирования, а также при последующих определениях ОСКО и относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы используют колонку, заполненную силикагелем октадецилсилильным.

Состав элюента ацетонитрил – вода в объемном соотношении 84:16.

Скорость потока: 1 мл/мин.

10.2.3. После стабилизации системы в надлежащих условиях, с помощью устройства автоматического ввода пробы или ручного клапана, необходимо ввести контрольный раствор. Концентрация вещества в контрольном растворе и объем ввода, соответствующие поверяемому детектору, указаны в таблице 4.

Методика приготовления растворов приведена в приложении А.

Таблица 4 – Контрольные растворы антрацена в ацетонитриле (для определения пределов детектирования)

Наименование детектора	Массовая концентрация антрацена, мкг/см ³	Объем вводимой пробы, мкл
Детектор спектрофотометрический с изменяемой длиной волны DL-241-25	10	20
Детектор спектрофотометрический с диодной матрицей DL-241-28	10	20
Детектор рефрактометрический дифференциальный DL-241-38	200	20

10.2.4. После регистрации хроматограммы предел детектирования рассчитывается по формуле (1):

$$C_{min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot G \cdot 60}{S \cdot V}, \quad (1)$$

где: C_{min} – предел детектирования, г/см³;

ΔX – уровень флуктуационных шумов, Б или ед. рефр. (в зависимости от типа детектора), определяется на ровном участке базовой линии в соответствии с п. 10.1.4;

G – масса контрольного вещества, г (равна произведению объема введенной пробы на концентрацию);

S – площадь пика, Б·с или ед. рефр.·с;

V – скорость потока элюента, см³/мин (мл/мин).

10.3. Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала.

10.3.1. С помощью устройства автоматического ввода пробы или ручного клапана провести шесть последовательных вводов контрольного раствора, соответствующего поверяемому детектору (таблица 4), регистрируя хроматограммы при каждом вводе.

10.3.2. По полученным данным вычислить ОСКО по формуле (2):

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

где: S – относительное среднее квадратическое отклонение, %;

X_i – значение i -го измерения (площадь пика или время удерживания);

\bar{X} – среднее значение параметра;

n – число измерений.

10.3.3. После выполнения серии измерений хроматограф не должен быть выключен в течение последующих 4 часов. В спектрофотометрических детекторах источники излучения (лампы) должны оставаться включенными.

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

10.4.1. По истечении 4 часов непрерывной работы хроматографа провести повторную серию из двух вводов.

10.4.2. Относительное изменение выходного сигнала за указанный период, выраженное в процентах, рассчитывается по формуле (3):

$$\delta = \frac{\bar{X}_\tau - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (3)$$

где: δ – относительное изменение выходного сигнала, %;

\bar{X} – среднее значение площади пика по последним двум измерениям первой серии;

\bar{X}_τ – среднее значение площади пика по второй серии.

10.5. Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям.

10.5.1. Результаты поверки считаются положительными, если полученные значения дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала, пределов детектирования, ОСКО и относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы соответствуют установленным в таблицах 5–7 требованиям.

Таблица 5 – Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала

Наименование детектора	Уровень шумов, не более	Дрейф, не более
Детектор спектрофотометрический с изменяемой длиной волны DL-241-25	$2,0 \cdot 10^{-5}$ Б	$3,0 \cdot 10^{-4}$ Б/ч
Детектор спектрофотометрический с диодной матрицей DL-241-28	$3,0 \cdot 10^{-5}$ Б	$4,0 \cdot 10^{-4}$ Б/ч
Детектор рефрактометрический дифференциальный DL-241-38	$1,0 \cdot 10^{-5}$ ед. рефр.	$5,0 \cdot 10^{-4}$ ед. рефр./ч

Таблица 6 – Пределы детектирования

Наименование детектора	Предел детектирования, г/см ³ , не более
Детектор спектрофотометрический с изменяемой длиной волны DL-241-25	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Детектор спектрофотометрический с диодной матрицей DL-241-28	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Детектор рефрактометрический дифференциальный DL-241-38	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Таблица 7 – ОСКО выходного сигнала и относительное изменение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы

Наименование детектора	ОСКО, %, не более		Относительное изменение за 4 часа (δ), %, не более
	по площади пика	по времени удерживания	по площади пика
Детектор спектрофотометрический с изменяемой длиной волны DL-241-25	1,5	0,5	$\pm 2,0$
Детектор спектрофотометрический с диодной матрицей DL-241-28	1,5	0,5	$\pm 2,0$
Детектор рефрактометрический дифференциальный DL-241-38	1,5	0,5	$\pm 2,0$

11. Оформление результатов поверки

11.1. Результаты поверки оформляются в протокол в соответствии с требованиями, установленными организацией, проводящей поверку.

11.2. Сведения о результатах поверки средств измерений передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком проведения поверки, предусмотренным действующим законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений.

11.3. При положительных результатах поверки, по заявлению владельца средства измерений или лица, представившего средство измерений на поверку, оформляется свидетельство о поверке, подтверждающее соответствие хроматографа требованиям методики поверки. К свидетельству прилагается протокол поверки. Нанесение знака поверки на хроматограф не предусмотрено.

11.4. При отрицательных результатах поверки хроматограф к применению не допускается. По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего средство измерений на поверку, выдается извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации в области обеспечения единства измерений.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Методика приготовления контрольных растворов

А1. Для приготовления контрольных растворов следует использовать:

А1.1. Стандартные образцы (далее – СО) и средства измерений:

- СО состава раствора антрацена в ацетонитриле ГСО 8749-2006;
- колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 10 см³ по ГОСТ 1770-74;
- пипетки градуированные вместимостью 1 и 5 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91, либо дозатор пипеточный одноканальный с допускаемой систематической составляющей основной относительной погрешности не более 2 %;
- ацетонитрил сорт 0 или сорт 1 по ТУ 2634-002-54260861-2013 торговой марки «Криохром» или аналогичный.

А1.2. Приготовление контрольных растворов

А1.2.1. Приготовление раствора антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 10 мкг/см³.

С помощью градуированной пипетки номинальной вместимостью 1 см³ переносят 0,5 см³ СО раствора антрацена в ацетонитриле с номинальной массовой концентрацией 200 мкг/см³ (фактическое значение указано в паспорте) в мерную колбу с притертой пробкой объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Срок хранения приготовленного раствора в холодильнике – 1 месяц.

Фактическое значение массовой концентрации антрацена в приготовленном растворе (C_1 , мкг/см³) вычисляют по формуле:

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_1}, \quad (\text{А.1})$$

где: C_0 – аттестованное значение массовой концентрации СО, мкг/см³;

V_0 – объем исходного раствора, использованный для приготовления данного раствора (0,5 см³);

V_1 – объем приготовленного раствора (10 см³).

Относительная погрешность массовой концентрации антрацена в приготовленном растворе не превышает ± 3 %.

Контрольный раствор с массовой концентрацией 10 мкг/см³ антрацена в ацетонитриле используется для следующих детекторов:

- спектрофотометрического детектора с изменяемой длиной волны DL-241-25;
- спектрофотометрического детектора с диодной матрицей DL-241-28.

А1.2.2. Контрольным раствором антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 200 мкг/см³ является СО состава раствора антрацена в ацетонитриле с номинальной массовой концентрацией 200 мкг/см³ (фактическое значение указано в паспорте).

Контрольный раствор с массовой концентрацией 200 мкг/см³ антрацена в ацетонитриле используется для рефрактометрического дифференциального детектора DL-241-38.