

**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-10Avr.**

**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 <sup>1)</sup>
- определение предела детектирования	6.4.2	да	да <sup>1)</sup>
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	6.4.3	да	да <sup>1)</sup>
- определение относительного изменения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы	6.4.4	да	да <sup>1)</sup>
- определение показателей точности результатов измерений	6.4.5	нет	да <sup>2)</sup>

Примечания:

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

<sup>2)</sup> 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<sup>+22</sup><sub>-33</sub>;
- 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 <sup>3</sup>	5	1
Объем дозирования пробы, мм <sup>3</sup>	20	20
Элюент	ацетонитрил 80 % : вода 20 %	2,512 мМ NaHCO <sub>3</sub> / 0,6 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Скорость потока элюента, см <sup>3</sup> /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-10Avp.

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 проделать 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.

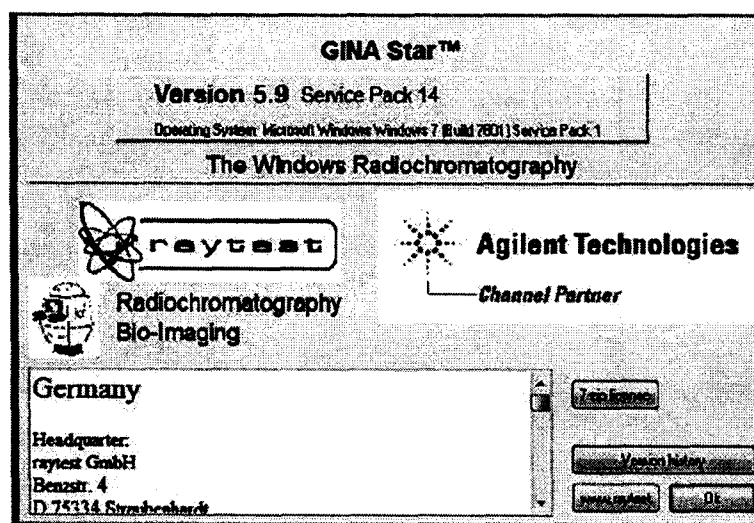


Рисунок 1- Окно с идентификационными данными ПО

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 <sub>3</sub> / 0,6 мМ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Скорость потока элюента, см <sup>3</sup> /мин	1	1 (с супрессор-системой)
Объем дозирования пробы (Injection Volume), мм <sup>3</sup>	20	20
Длина волны, нм, - для определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	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	-
- для определения предела детектирования	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 <sup>3</sup>
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/дм<sup>3</sup>,  $v$  – объем пробы, дм<sup>3</sup>);

$V$  – скорость потока элюента, см<sup>3</sup>/мин;

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

$\Delta x$  – 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)  $\sigma$  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 ( $\sigma$ ) 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	площади пика
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)

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

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

$\bar{X}_t$  – 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/см<sup>3</sup>.

А.1.2 ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид-ионов, массовая концентрация хлорид-иона в воде 1 мг/см<sup>3</sup>.

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.19 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/дм<sup>3</sup>

5 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 0,200 мг/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> ГСО состава раствора хлорид-ионов пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup> переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>.

10 см<sup>3</sup> раствора хлорид-ионов, приготовленного по А.2.2.1, пипеткой вместимостью 10 см<sup>3</sup> переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> 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, см<sup>3</sup>/мин \_\_\_\_\_

Определение относительного СКО выходного сигнала ( $S_r$ ) и относительного изменения выходного сигнала ( $\delta$ ) 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 ( $\delta$ ) по площади пика

Допускаемое значение ( $\delta$ ), %, не более	Результат определения значения ( $\delta$ ), %

Поверитель: \_\_\_\_\_ (ФИО) \_\_\_\_\_ подпись \_\_\_\_\_ дата \_\_\_\_\_