

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ФГУП «ВНИИМС»
по производственной метрологии



Н.В. Иванникова

12 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматограф ионный Dionex ICS-6000
Методика поверки
009-30-20 МП

г. Москва
2020 г.

Настоящая методика распространяется на хроматограф ионный Dionex ICS-600 с насосным модулем зав.№ 20076091; кондуктометрическим детектором зав.№ 20209595; электрохимическим детектором зав.№ 20289081 (далее – хроматограф) фирмы «Thermo Fisher Scientific Inc., США, и устанавливает методику его первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	При первичной поверке	При периодической поверке
1 Внешний осмотр	7.1	Да	Да
2.2 Проверка идентификационных данных ПО	7.2	Да	Да
2 Опробование	7.3	Да	Да
2.2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	7.3.1	Да	Да
3 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	7.4	Да	Да
4 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы	7.5	Да	Да
5 Определение предела детектирования	7.6	Да	Нет

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО 8062-94 водный раствор ионов натрия или ГСО 7820-2000 состава водного раствора нитрат-ионов;
- ГСО 9329-2009 состава раствора бромид-ионов;
- Весы СРА225D-0СЕ ГР № 54391-13;
- Колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 1–2–2–0,5 по ГОСТ 29227 (I)
- Стаканы В–1–50ТС по ГОСТ 25336

– Вода для лабораторного анализа степень чистоты 1 по ГОСТ Р 52501-2005;

2.2 Допускается применение других средств измерений и оборудования с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

Все используемые средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке.

3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

К проведению поверки хроматографа допускаются лица, изучившие эксплуатационные документы на них, имеющие достаточные знания и опыт работы с ними и аттестованные в качестве поверителя органом Государственной метрологической службы.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации на прибор.

4.2 При выполнении поверки соблюдают правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019-79 и пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки в лаборатории должны соблюдаться следующие нормальные условия измерений:

температура окружающей среды, ... °С20±5

относительная влажность воздуха, ...%, не более80

6 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

6.1 Подготавливают прибор к работе в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации.

6.2 Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением 1. Погрешность приготовления растворов не более ± 5%.

7 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

Не допускаются дефекты, которые могут повлиять на работоспособность прибора.

7.2 Проверка идентификационных данных программного обеспечения

После включения хроматографа появляется окно с логотипом ПО, представленное на рис. 1.

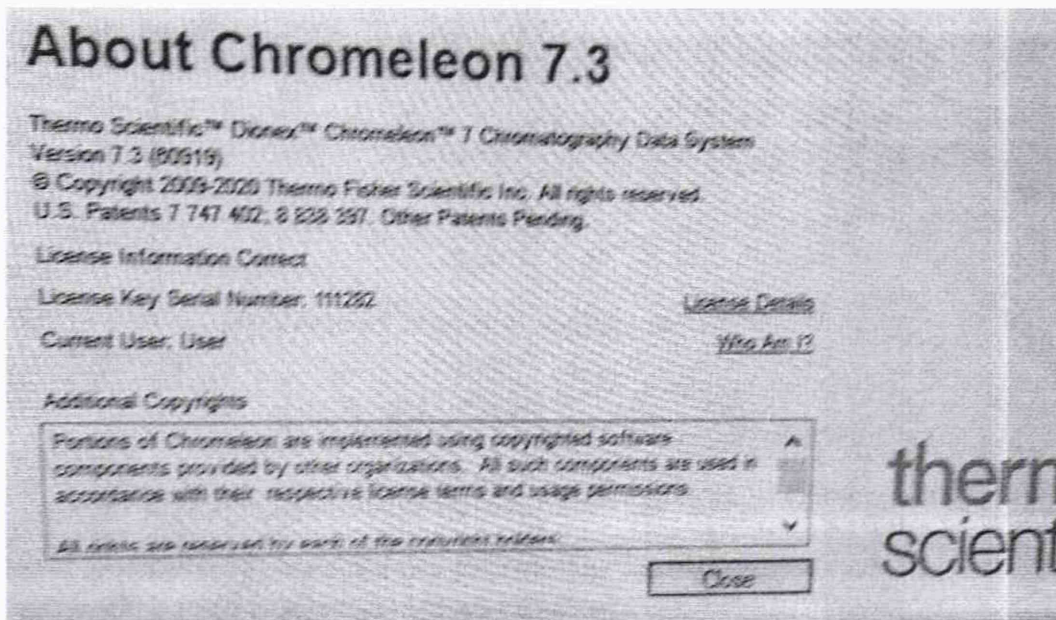


Рисунок 1- Окно с названием ПО

Идентификационные данные ПО (наименование и номер версии ПО, Рис.2) располагаются в папке-Рис. 2

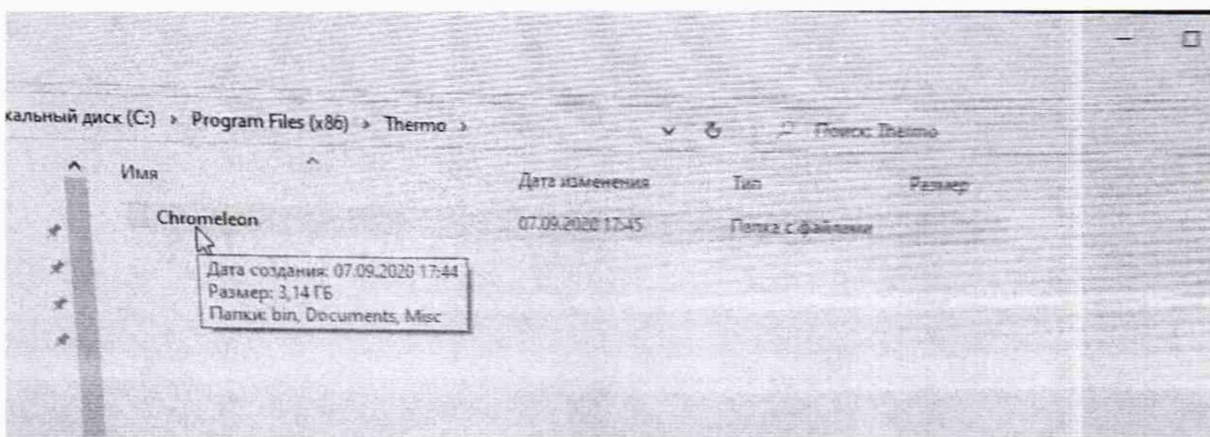


Рисунок 2 – Папка с программой

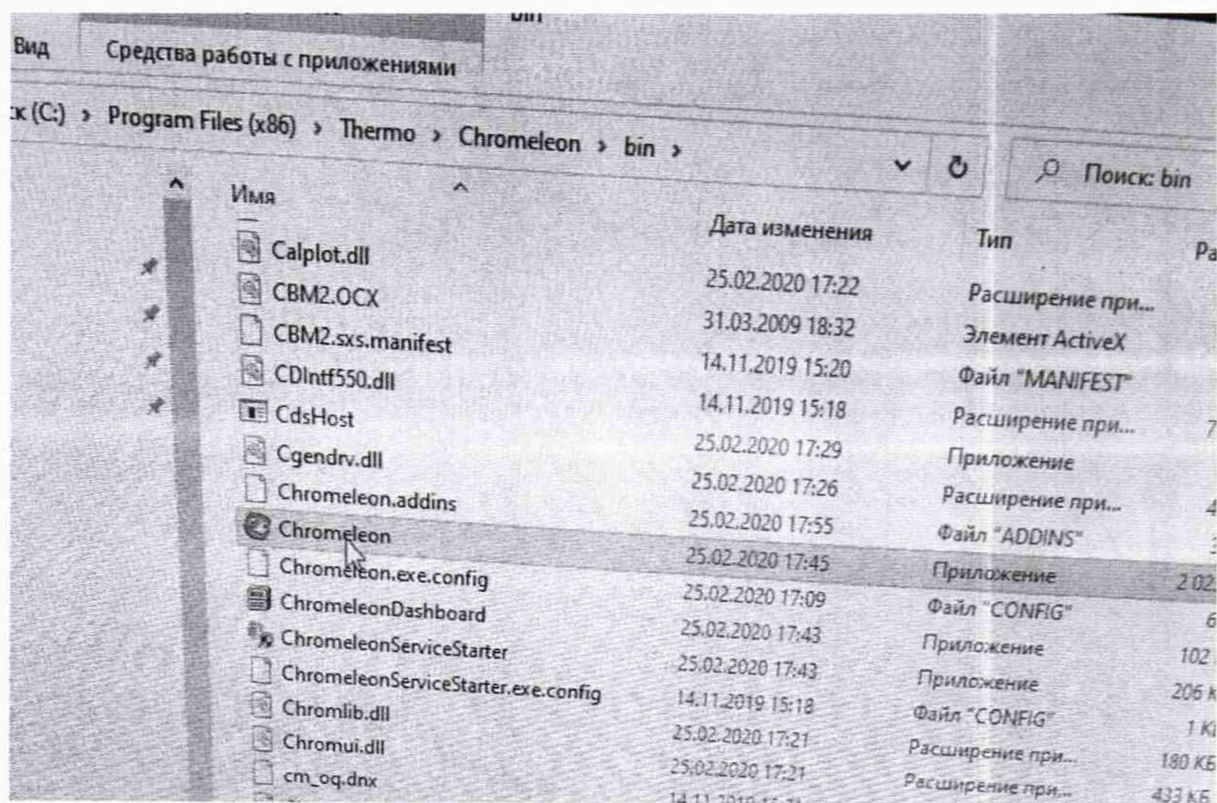


Рисунок 3-файл для расчета контрольной суммы.

Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого файла **Chromeleon.exe**) вычисляется по алгоритму CRC32 с помощью предоставленной программы по расчету контрольной суммы.

Совпадение идентификационных данных запущенного ПО с данными, приведенными в таблице 3 является положительным результатом проверки идентификационных данных ПО.

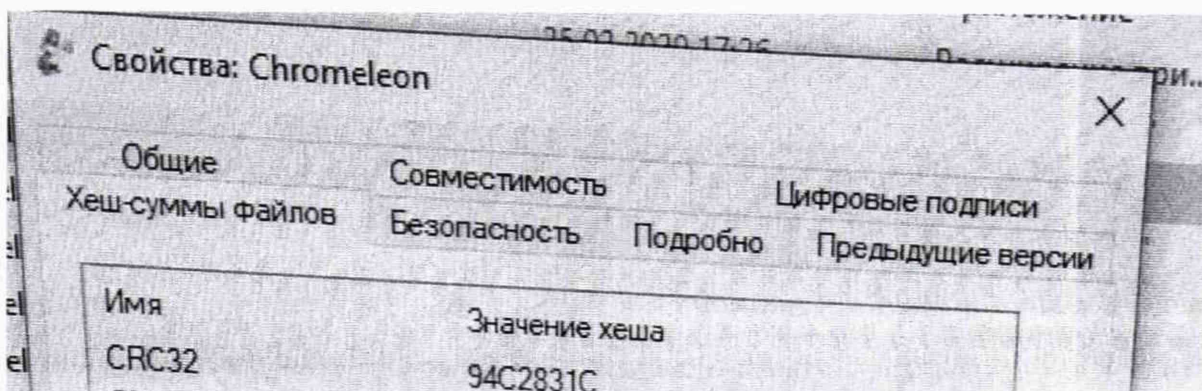


Рис. 2. Идентификационные данные ПО

Таблица 4

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	Chromeleon
Номер версии (идентификационный номер) ПО	7.3
Цифровой идентификатор ПО	94C2831C
Алгоритм вычисления идентификатора ПО	CRC32

7.3 Опробование

7.3.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала определяют при условиях, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Элюент	Скорость потока, см ³ /мин	Детектор	Сменный электрод
Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический	-
50 ммоль/дм ³ NaOH	0,25	Электрохимический	Серебрянный

Для сбора данных используют OQ/PQ шаблоны ПО Chromeleon или используют процедуры автоматизации отчета по Приложению 2.

Опробование производят при условиях, указанных в таблице 2, в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

Для имитации рабочего давления хроматографа между насосом и инжектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,075 мм длиной не более 1 м.

Измерения проводят при отключенной колонке. Вместо колонки между инжектором и детектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,25 мм длиной не менее 6 м.

Для электрохимических детекторов: устанавливают серебрянный электрод, режим волны - silver, bromе-, scn-, alkaline (рН, Ag/AgCl референсный электрод).

После выхода хроматографа на режим записывают в течение часа нулевой сигнал детектора. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (Δx) принимают равным максимальному значению амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с. Значения дрейфа нулевого сигнала принимают равным смещению нулевого сигнала в течение 1 часа.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не должны превышать, значений из таблицы 3

Таблица 3.

Детектор	Характеристика
Кондуктометрический	$3 \cdot 10^{-9}$ См
Электрохимический	$2 \cdot 10^{-10}$ Кл

Значения дрейфа нулевого сигнала не должны превышать значений из таблицы 4:

Таблица 4

Детектор	Характеристика
Кондуктометрический	$3 \cdot 10^{-8}$ См/ч
Электрохимический	$6 \cdot 10^{-9}$ Кл/ч

7.4. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала.

Измерения проводят после процедур опробования и выхода хроматографа на режим. Условия выполнения измерений должны соответствовать п.5.

7.4.1 Контрольный раствор (табл.5.) вводят в хроматограф не менее 10 раз, измеряют значения выходного сигнала (времени удерживания и площади пика) вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (\bar{X}).

Таблица 5

Контрольный раствор	Массовая концентрация компонента, мг/дм ³	Объем пробы, мм ³	Элюент	Скорость потока, см ³ /мин	Детектор
Раствор нитрат-ионов или раствор натрий-ионов	10,0	10	Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический
Раствор бромид-ионов	10,0	10	50 ммоль/дм ³ NaOH	0,25	Электрохимический

7.4.2 Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле (1):

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

где X_i – i -ое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания).

Значения предела допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа по времени удерживания и по площади пика не должны превышать значений из таблицы 6.

Таблица 6

Характеристика	Значение
СКО выходного сигнала, %: по времени удерживания	1,5
по площади пика	3,0

7.5 Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы, детекторов.

Оставляют хроматограф в рабочем состоянии на 4 часа, после чего повторяют измерения согласно п. 7.4.1.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала за 4 часа работы не должно превышать 3,0 % по площади пика.

7.6 Определение предела детектирования.

Измерения контрольного раствора производят в соответствии с табл. 7.

Таблица 7

Контрольный раствор	Массовая концентрация компонента, мг/дм ³	Объем пробы, мм ³	Элюент	Скорость потока, см ³ /мин	Детектор
Раствор нитрат-ионов или раствор натрий-ионов	0,01	10	Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический
Раствор бромид-ионов	0,01	10	50 ммоль/дм ³ NaOH	0,25	Электрохимический

Предел детектирования рассчитывается по формуле (2):

$$m_{\min} = \frac{3\Delta X C_1 V}{1000 h_1} \quad (2)$$

где

m_{\min} – предел детектирования, г/см³

ΔX – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала в ед шкалы,

C_1 – концентрация соответствующей контрольной смеси, мг/см³

V – объем петли в см³

h_1 – высота пика анализируемого компонента в ед. шкалы

Значения предела допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа по времени удерживания и по площади пика не должны превышать значений из таблицы 8.

Таблица 8

Характеристика	Значение
Предел детектирования по натрий-иону, по нитрат-иону, по бромид-иону, г/см ³ , не более:	$1 \cdot 10^{-8}$

8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

8.1 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства по форме, установленной приказом Минпромторга РФ № 1815 от 02.07.2015.

8.2 Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящих рекомендаций, к эксплуатации не допускается. Хроматограф изымают из обращения. Свидетельство о поверке изымают и выдают извещение о непригодности.

8.3 После ремонта хроматограф подвергают поверке.

8.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник лаборатории 009 ФГУП «ВНИИМС»



Е.В. Кулябина

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА

Методика предназначена для приготовления контрольных водных растворов нитрат-иона, натрий-иона, бромид-ионов.

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

1.1 ГСО 7793-2000 состава раствора нитрат-ионов или ГСО 7775-2000 состава натрия;

1.2 ГСО 9329-2009 состава раствора бромид-ионов;

1.3 Весы СРА225D-0СЕ ГР № 54391-13;

1.4 Колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74;

1.5 Пипетки градуированные 1–2–2–0,5 по ГОСТ 29227 (I);

1.6 Стаканы В–1–50ТС по ГОСТ 25336;

1.7 Вода для лабораторного анализа степень чистоты 1 по ГОСТ Р 52501-2005.

2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

2.1 Приготовление раствора нитрат-ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм^3

1 см^3 раствора ГСО с массовой концентрацией нитрат-ионов 1 мг/дм^3 пипеткой, вместимостью 1 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации нитрат-ионов в растворе не более 1,2%.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрического детектора.

2.2 Приготовление раствора натрий-ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм^3

1 см^3 раствора с массовой концентрацией натрий-ионов 1 мг/дм^3 пипеткой, вместимостью 1 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации натрий-ионов в растворе не более 1,2%.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрического детектора в отсутствие ГСО нитрат-иона.

2.4 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией бромид-ионов 10 мг/дм^3

$1,0 \text{ см}^3$ СО раствора бромид-ионов пипеткой вместимостью 1 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность приготовления контрольного раствора $\pm 1,5\%$.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик электрохимического детектора.

2.5 Приготовление растворов нитрат-ионов, натрий-ионов и бромид-ионов для определения предела обнаружения с концентрацией $0,01 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления растворов для определения предела обнаружения $0,1 \text{ см}^3$ соответствующего раствора (нитрат-, натрий- или бромид-ионов) помещают в колбу на 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

ПРИМЕР ОБРАБОТКИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПО CHROMELEON

Данное приложение предназначено для упрощения и автоматизации процедуры расчета метрологических характеристик.

- для расчета шума и дрейфа:

1 Для сбора данных для расчета шума и дрейфа создают последовательность (sequence) с одной пробой в списке образцов. Хроматографирование производят без инъекции, для этого в программе Chromelon в последовательности устанавливают тип образца Blank (Бланк). В программе (pgm) устанавливают соответствующую скорость потока элюента и длительность сбора данных сигнала детектора– 60 мин, прочие установки соответствующего детектора по таблице 3.

2. Запускают последовательность

2. После окончания работы последовательности, двойным кликом по хроматограмме, по которой ведется расчет шума и дрейфа, открывается отчет. Выбирают вкладку Summary и добавляют новую колонку, нажав правую кнопку мыши (рис 1).

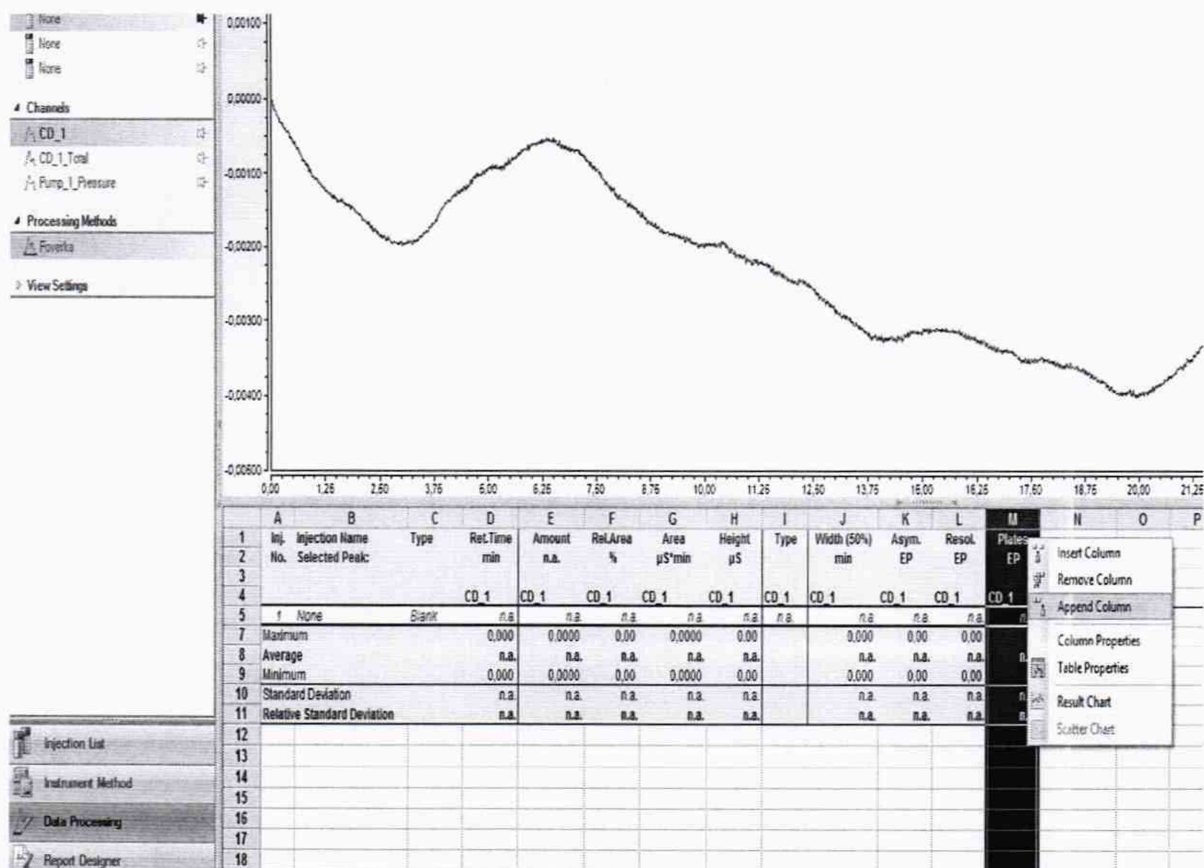


Рис. 1 Окно Summary

2.1 Добавляют характеристики для расчета дрейфа согласно рис. 2.

Выберите категорию Chromatogram и переменную Signal Drift

Укажите диапазон не менее 30 мин для сбора данных, нажмите ОК в обоих окнах

Добавьте несколько нулей после запятой для получения значащих результатов в графе формат

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Inj. No.	Injection Name	Type	Ret. Time min	Amount	ReArea %	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Type	Width (50%) min	Asym. EP	Resol. EP	Plates EP	
1	None	Blank	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7	Maximum		0,000	0,0000	0,00	0,0000	0,00		0,000	0,00	0,00	0	
8	Average		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
9	Minimum		0,000	0,0000	0,00	0,0000	0,00		0,000	0,00	0,00	0	
10	Standard Deviation		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	

Рис. 2 Настройка расчета дрейфа в интервале 60 минут

2.2 Аналогично п.2.1. добавляют колонку для расчета шума с окном 20 секунд.

Compute noise in...

from 1,000 min. to 1,33 min.

K	L	M	N	O	P
Asym. EP	Resol. EP	Plates EP	Drift $\mu\text{S}/\text{min}$		
D 1	CD 1	CD 1	CD 1		
0,000	0,0000	0,00	0,000000		

Рис. 3 Настройка расчета шума с окном 20 секунд.

2.3 В таблице на рис. 4 даны значения дрейфа ($\mu\text{S}/\text{мин}$) и пять значений шума (μS) с окном 20 секунд.

Для получения результата модуль значения дрейфа в данном случае $\mu\text{S}/\text{мин}$ переводят в $\mu\text{S}/\text{час}$ (умножив на 60). Для других детекторов значения сигнала приводят в единицах, указанных в методике поверки. Значение шума выражают в единицах, указанных в МП для соответствующего детектора. При расчете шума для предела детектирования берут значения в тех единицах, в которых определяют высоту пика контрольного вещества.

Полученные данные можно распечатать или сохранить в формате Excel.

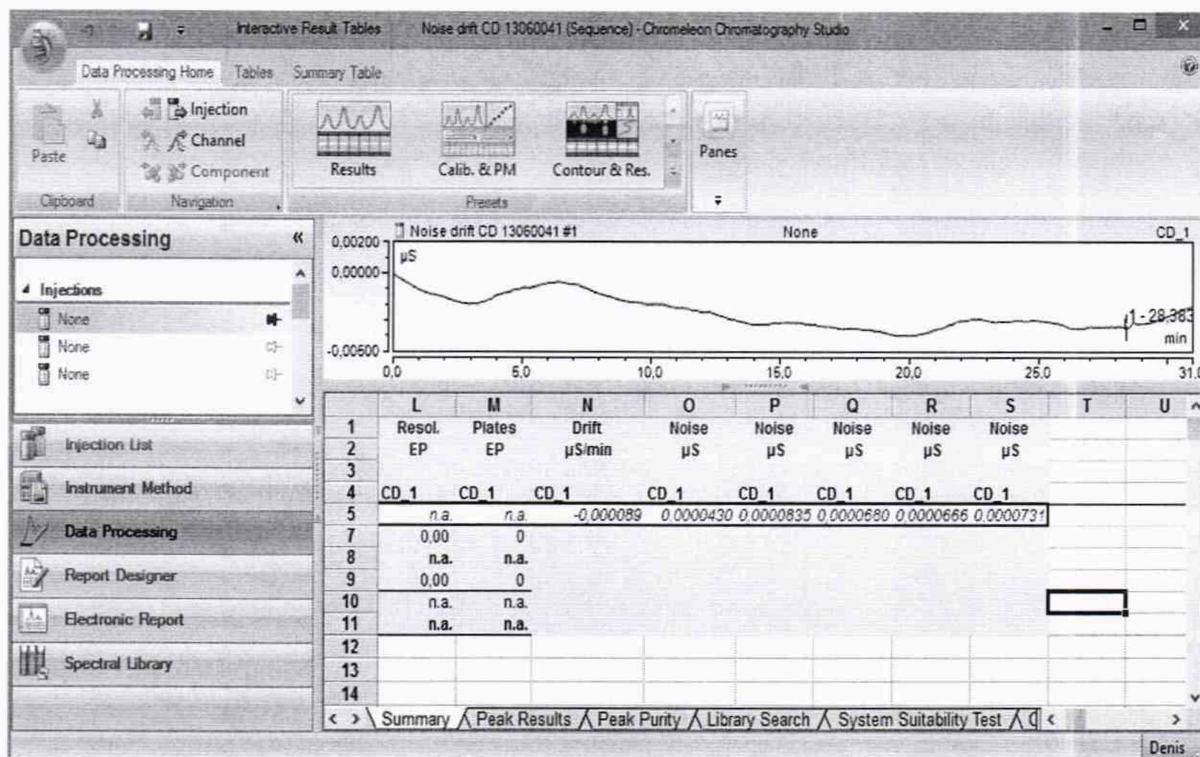


Рис. 4 Пример расчета значений дрейфа и шума

- для расчета относительного СКО выходного сигнала:

1 Для сбора данных для расчета СКО выходного сигнала создают последовательность (sequence) с не менее 10-ю пробами в списке образцов. В последовательности устанавливают тип образца unknown (неизвестная проба). В программе (pgm) устанавливают соответствующую скорость потока элюента, длительность сбора данных сигнала детектора – обычно 3 мин, прочие установки соответствующего детектора по таблице 3.

2. Запускают последовательность

3. После окончания работы последовательности, сочетанием клавиш Ctrl и левой клавишей мыши выделяют хроматограммы, по которым ведется расчет СКО, нажимаем правую клавишу мыши, открывается меню, выбираем Compare (сравнить), канал детектора (например, CD_1). Открывается отчет. Выбираем вкладку Summary.

4. Полученные данные можно распечатать или сохранить в формате Excel.