

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

СОГЛАСОВАНО

И.о. генерального директора ФГУП
«ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»



А.Н.Пронин

15.10.2021 г.

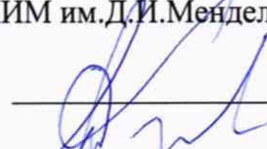
Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматографы жидкостные (ионные) Dionex Easlon

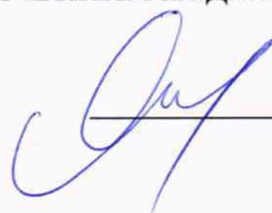
Методика поверки

МП-242-2440-2021

И.о. руководителя НИО
государственных эталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»


А.В.Колобова

Ст.научный сотрудник
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»


М.А.Мешалкин

С. Петербург
2021 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы жидкостные (ионные) Dionex Easion и устанавливает методы и средства их первичной поверки при вводе в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

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 – косвенное измерение поверяемым средством величины, воспроизводимой стандартным образцом.

Методикой поверки не предусмотрена возможность проведения поверки отдельных измерительных каналов и (или) отдельных автономных блоков из состава средства измерений или поверка для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

1 Перечень операций поверки

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта	Проведение операции при поверке	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	6	Да	Да
Подготовка к поверке и опробование	7	Да	Да
Проверка программного обеспечения	8	Да	Да
Определение метрологических характеристик	9	Да	Да

2 Требования к условиям проведения поверки

2.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 до 30 °С;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

3 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 К работе с хроматографами и проведению поверки допускаются лица, ознакомленные с руководством по эксплуатации поверяемого хроматографа и инструкциями (руководствами) по применению средств измерений, стандартных образцов и вспомогательных средств поверки и имеющие квалификацию не ниже бакалавра (инженера) и прошедшие инструктаж по технике безопасности.

4 Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 При проведении поверки применяют средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование эталонного средства измерений или вспомогательного средства поверки, номер документа, регламентирующего технические требования к средству, метрологические и технические характеристики
7, 9	Основные средства поверки: - стандартный образец состава раствора нитрат-ионов ГСО 7793-2000 - стандартный образец состава раствора ионов натрия ГСО 7775-2000
7	Растворители: - вода для лабораторного анализа 1-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005;
7	Средства измерений: - меры вместимости: пипетки 2 класса точности по ГОСТ 29227-91, колбы наливные 2 класса точности по ГОСТ 1770-74; - дозаторы пипеточные с диапазоном дозирования от 0,5 до 1000 мкл и относительной погрешностью не более $\pm 10 \%$ (например, ФИФ №67230-17 или аналогичные);
2	- термогигрометр электронный или гигрометр психрометрический, зарегистрированные в Федеральном фонде по обеспечению единства измерений (например, ФИФ №22129-09; ФИФ № 69566-17 или аналогичные);

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

4.3. Средства измерений, используемые при поверке, должны быть поверены; ГСО и химические реактивы (растворители) - действующие паспорта.

5 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

5.1. Хроматограф должен быть установлен в хорошо проветриваемом помещении.

5.2. При проведении поверки нельзя прикасаться к частям корпуса хроматографа, на которые нанесены предупреждающие знаки.

5.3. При проведении поверки требуется следовать правилам безопасности, изложенным в разделе 1.3 Руководства по эксплуатации хроматографов.

6. Внешний осмотр средства измерений

6.1. При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность;
- исправность органов управления;
- четкость надписей на лицевой панели;
- отсутствие протечек в системе, отсутствие пузырей воздуха в питающих

трубках

Результаты внешнего осмотра признаются положительными, если все указанные в п. 6.1 проверки прошли с положительным результатом.

7. Подготовка к поверке и опробование хроматографа

7.1. Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы:

согласно инструкции по применению стандартных образцов ГСО 7793-2000 и ГСО 7775-2000, приготовить контрольные растворы ионов натрия и нитрат-ионов с массовой концентрацией, указанной в таблице 2, используя в качестве растворителя воду для лабораторного анализа первой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005.

Таблица 3 – Контрольные растворы

Наименование контрольного раствора	Назначение Контрольного раствора	Концентрация контрольного раствора	Объем вводимой пробы
Раствор нитрат ионов	Определение предела детектирования	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/см}^3$	25 мм ³
Раствор нитрат ионов	Определение относительного СКО выходного сигнала и изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$	25 мм ³
Раствор ионов натрия	Определение предела детектирования	$2,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/см}^3$	25 мм ³
Раствор ионов натрия	Определение относительного СКО выходного сигнала и изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$	25 мм ³

7.2. Опробование (самотестирование прибора) проводится в автоматическом режиме после включения питания. В случае успешного прохождения тестирования на дисплее появляется стартовое окно программы управления прибором.

8. Проверка программного обеспечения средства измерений

8.1. Проверка программного обеспечения (ПО) хроматографов проводится путем установления соответствия ПО хроматографов, представленных на поверку, тому ПО, которое было зафиксировано (внесено в банк данных) при испытаниях в целях утверждения типа.

8.2. Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции

8.2.1. Окно с номером версии ПО Chromeleon выводится на дисплей с помощью команды Help \Rightarrow About. Вид окна приведен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Вид окна с версией ПО Chromeleon

8.2.2. Для того, чтобы определить версию встроенного программного обеспечения прибора необходимо запустить менеджер конфигурирования приборов - Instrument Configuration Manager, в соответствующей таймбазе найти инструмент Easion IC System, два раза кликнуть по названию и в открывшемся окне во вкладке General найти версию в строке Firmware version.

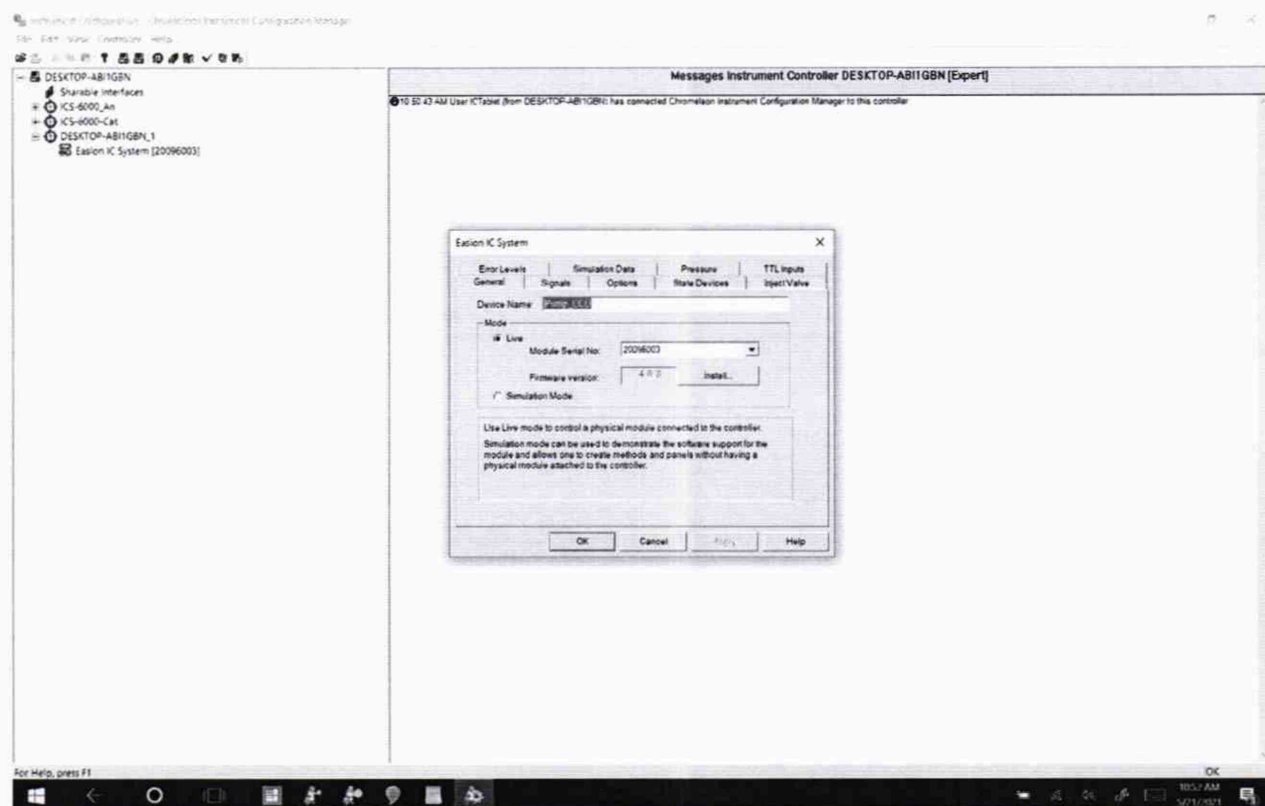


Рисунок 2 - Версия встроенного ПО прибора.

8.2.3. Хроматограф считается выдержавшим проверку по п.8, если версия автономного ПО не ниже 7.2.10, а встроенного ПО прибора не ниже 4.0.0.

9 Определение метрологических характеристик хроматографа

9.1. Определение предела обнаружения и относительного СКО выходного сигнала

9.1.1. Ввести в хроматограф контрольный раствор и произвести 6 последовательных измерений площади пика.

9.1.2. С помощью программного обеспечения Chromeleon определить площади пиков и время удерживания и провести обработку полученных результатов в соответствии с указаниями п. 9.1.3.

9.1.3. Порядок обработки результатов измерений.

9.1.3.1. Для расчета ОСКО выходного сигнала используются значения площадей пиков и времен удерживания. 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.

9.1.3.2. Расчет ОСКО (S_r) проводят с помощью электронных таблиц (например, MS Excel или др.), либо вручную по формуле:

$$S_r = \frac{100}{X_{cp}} \sqrt{\frac{\sum_1^n (X_{cp} - X)^2}{n-1}}, \% \quad (1)$$

где: X_{cp} – среднее арифметическое результатов n измерений;
 X – текущее значение результата измерений;
 n – число измерений.

9.1.3.3. Уровень (размах) флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX) измеряют в программе Chromeleon на участке хроматограммы, предшествующем выходу контрольного вещества и принимают равным максимальной амплитуде повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с (при этом единичные выбросы не учитываются).

9.1.3.4. Для определения предела детектирования используют значение X_{cp} , полученное в пункте 9.1.3.2 для площади пика и значение ΔX , определенное в пункте 9.1.3.3.

Предел детектирования в г/см³ рассчитывают по формуле:

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

где:

ΔX – уровень (размах) флуктуационных шумов, мкС;

V – скорость элюента, см³/мин;

G – количество контрольного вещества в граммах, $G = C \times V_{доз}$;

C – массовая концентрация контрольного вещества в мг/дм³;

$V_{доз}$ – объём вводимой пробы контрольного вещества, дм³;

X_{cp} – среднее значение площади пика, мкС × мин.

9.2. Определение относительного изменения выходного сигнала δt (площади пика) за 8 часов непрерывной работы.

9.2.1. Через 8 часов после определения ОСКО выходных сигналов повторяют измерения в соответствии с пунктом 9.1.1

9.2.2. Относительное изменение выходного сигнала (в процентах) за 8 часов 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 8 часов непрерывной работы.

10. Подтверждение соответствия хроматографа метрологическим требованиям

10.1. Результаты поверки считаются положительными, если полученные значения ОСКО площади пика, ОСКО времени удерживания и предела детектирования не соответствуют значениям, указанных в таблице 4.

Таблица 4 – Предельные допускаемые значения метрологических характеристик

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования, г/см ³ , не более: -по нитрат-ионам -по ионам натрия	5·10 ⁻⁹ 2·10 ⁻⁸
Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала, %: -по времени удерживания -по площади пика	0,2 1,5
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа (по площади пика) за 8 часов непрерывной работы, %	±3,0

11 Оформление результатов поверки

11.1. Данные, полученные при поверке, оформляются в форме протокола в соответствии с требованиями, установленными в организации, проводящей поверку. Рекомендуемая форма записи результатов измерений, включаемых в протокол поверки, приведена в приложении А.

11.2. Хроматограф, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годным к применению. Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики, не допускается к применению.

11.3. Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями о результатах поверки средств измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.4. По заявлению владельца средства измерений или лица, представившего его на поверку, на хроматограф оформляется свидетельство о поверке.

11.5. Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении).

Хроматограф жидкостной Dionex Easion

Зав. № _____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка _____

Средства поверки _____

Результаты внешнего осмотра и опробования _____

Результаты проверки соответствия ПО _____

Результаты определения метрологических характеристик

Таблица 1 – Пределы обнаружения

Контрольное вещество, (концентрация)	Объем вводимой пробы, мм ³ (мкл)	Масса введенн. контр. вещества, г	Уровень флуктуационных шумов (Δx), мкС	Площадь пика, мкС·мин	Скорость элюента, см ³ /мин	Предел детектирования, г/см ³

Таблица 2 – Относительное СКО параметров выходного сигнала

№ п/п	Время удерживания, мин	Площадь пика, S
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
Средн.		
СКО отн., %		

Таблица 3— Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы

№ п/п	Площадь пика, S	Площадь пика, S через 8 часов
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		
Средн.		
Отн. изм. вых. сигнала, %		