

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ «ВНИИМС»

А.Е. Коломин

М.п.

«21» февраля 2022 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

**Хроматограф жидкостный Dionex UltiMate 3000
с детекторами VWD-3100 и RefractoMax 521
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ**

МП 205-05-2022

г. Москва
2022 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Настоящая методика распространяется на хроматограф жидкостный Dionex UltiMate 3000 с детекторами VWD -3100 и RefractoMax 521 (далее – хроматограф), изготовленный фирмой "Dionex Softron GmbH", Германия, и устанавливает методы и средства его первичной поверки после выпуска из производства и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

1.2 Прослеживаемость поверяемого СИ реализуется посредством применения ГСО:

- к единице молярной концентрации в соответствии с поверочной схемой «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах», утвержденной Приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148. ГЭТ 176-2019, Приказом Росстандарта от 27.12.2019 г. № 3396.

- к единице массы (кг) в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.021-2015 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений массы». ГЭТ 3-2020, утвержденный Приказом Ростехрегулирования от 23.12.2020 г. № 2180;

- к единице объема (м^3) в соответствии с поверочной схемой «Государственная поверочная схема для средств измерений массы и объема жидкости в потоке, объема жидкости и вместимости при статических измерениях массового и объемного расходов жидкости», утвержденной Приказом Росстандарта от 07.02.2018 г. № 256. ГЭТ 216-2018, утвержденный Приказом Росстандарта от 19.01.2018 г. № 79.

1.3 Интервал между поверками – 1 год.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки выполняют операции, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	7	да	да
2 Проверка идентификационных данных программного обеспечения (ПО).	8	да	да ¹⁾
3 Опробование:	10		
- определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	10.1	да	да ¹⁾
- определение предела детектирования	10.2	да	да ¹⁾
4 Определение метрологических характеристик:	11	да	да ¹⁾
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	11.1	да	да ¹⁾
- определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	11.2	да	да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений	11.3	нет	да ²⁾

Примечания:

¹⁾ При отсутствии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии НД на методику измерений, утвержденного в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

2.2 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшее выполнение поверки прекращают.

2.3 Проведение поверки по отдельному измерительному каналу (детектору) в соответствии с пунктом 18 Приказа Министерства промышленности и торговли РФ № 2510 от 31.07.2020 г. «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» проводится на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, предоставившего его на поверку.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	от 15 до 25;
– атмосферное давление, кПа	от 84 до 106;
– относительная влажность воздуха, %	от 20 до 80;
– напряжение питания, В	220^{+22}_{-33} ;
– частота напряжения питания, Гц	50 ± 1 .

4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

К проведению поверки допускаются поверители средств измерений в соответствии с областью аккредитации организации, аккредитованной в национальной системе аккредитации на проведение поверки средств измерений согласно законодательству Российской Федерации об аккредитации, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомленные с эксплуатационными документами.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При проведении поверки применяют средства, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта документа по поверке	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования к СИ, основные технические и (или) метрологические характеристики
11	- Контрольный раствор антрацена в ацетонитриле, приготовленный по методике, приведенной в приложении А. - Контрольный раствор глюкозы в воде, приготовленный по методике, приведенной в приложении А. - ГСО 8749-2006 состава раствора антрацена в ацетонитриле (СО-Антр), аттестованное значение массовой концентрации $0,20 \text{ мг/см}^3$, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 2 \%$ при $P=0,95$. - ГСО 11683-2021 стандартные образцы молярной концентрации глюкозы в растворе (комплект РГ), аттестованное значение молярной концентрации глюкозы $5,00 \text{ ммоль/дм}^3$, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3 \%$ при $P=0,95$. - Секундомер механический СОПпр-26-2-010, (рег. № 11519-11), диапазон измерений от 0 до 60 мин, пределы абсолютной допускаемой погрешности измерений $\pm 6 \text{ с}$.
3.1	Прибор комбинированный TESTO мод. 608-H1 (рег. № 53505-13), диапазон измерений температуры от $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, пределы абсолютной погрешности измерений $\pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, диапазон измерений относительной влажности от 15% до 85% , пределы абсолютной погрешности измерений

Номер пункта документа по поверке	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки, обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования к СИ, основные технические и (или) метрологические характеристики
	$\pm 3 \%$
3.1	Барометр-анероид БАММ-1, (рег. № 5738-76) диапазон измерений давления от 80 до 106 кПа, пределы абсолютной погрешности измерений $\pm 0,2$ кПа

5.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

5.3 Все средства поверки должны иметь действующие свидетельства о поверке, ГСО действующие паспорта.

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки выполняют требования ГОСТ 12.0.004-2015, ГОСТ 12.1.007-76, а также требования, изложенные в РЭ по эксплуатации хроматографа жидкостного Dionex UltiMate 3000 с детекторами VWD -3100 и RefractoMax 521.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР

При внешнем осмотре устанавливают

- соответствие комплектности поверяемого хроматографа требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- отсутствие видимых механических повреждений, влияющих на работоспособность хроматографа.

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

8.1.1 Готовят контрольный раствор антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 1 мг/дм^3 и/или контрольный раствор глюкозы с массовой концентрацией 90 мг/дм^3 . Методика приготовления контрольных растворов приведена в приложении А.

8.1.2 Перед проведением поверки хроматограф готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации. Перед включением детекторов хроматографическую систему промывают подвижной фазой не менее 10 минут.

8.1.3 Источник света спектрофотометрического детектора VWD -3100 включают за 2-3 часа до начала поверки.

8.1.4 Рефрактометрический детектор RefractoMax 521 включают и устанавливают требуемый режим, промывают рабочую и сравнительную ячейки за 1 час до начала поверки.

9 ПРОВЕРКА ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ДАННЫХ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ (ПО)

Запускают ПО хроматографа, открывают вкладку About Chromelion. В открывающемся окне высвечивается наименование ПО и номер версии.

Идентификационные данные ПО должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Chromeleon 7
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 7.1
Цифровой идентификатор ПО	-

10 ОПРОБОВАНИЕ

При опробовании определяют дрейф и уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, предел детектирования каждого детектора.

10.1 Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала можно проводить как на хроматографе, укомплектованном колонкой, так и без колонки, с использованием капилляра.

Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала определяют при условиях, указанных в таблице 4, после выхода детектора на режим в соответствии с руководством по эксплуатации. Уровень флуктуационных шумов и дрейф нулевого сигнала измеряют в динамическом режиме в течение 30 мин.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX) принимают равным амплитуде (h) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 секунд.

За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение нулевого сигнала в течение 1 часа при регистрации хроматограммы без ввода пробы. Допускается регистрировать нулевой сигнал за меньшее время, но не менее 30 мин, с последующей экстраполяцией.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 4

	Детектор	
	Спектрофотометрический VWD-3100	Рефрактометрический RefractoMax 521
Элюент	ацетонитрил:вода в объемном соотношении (4:1)	вода
Скорость потока элюента, см ³ /мин	1	1 (температура ячейки 35 °C)
Длина волны, нм	254	–
Постоянная времени, с	1	2

10.2 Определение предела детектирования

Определение предела детектирования выполняют на хроматографе, укомплектованном соответствующим детектором и аналитической колонкой.

Предел детектирования определяют с использованием контрольных веществ и условий, указанных в таблицах 4-5.

В хроматограф вводят пробу контрольного вещества, определяют высоту и ширину пика на половине его высоты ($\mu_{0,5}$).

Таблица 5

	Детектор	
	Спектрофотометрический VWD-3100	Рефрактометрический RefractoMax 521
Контрольный раствор	антрацен в ацетонитриле	глюкоза в воде
Массовая концентрация мг/дм ³	1	90
Объем пробы, мм ³	20	20

Предел детектирования рассчитывают по формуле

$$C_{\text{мин.}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G}{H \cdot \mu_{0,5} \cdot V}, \quad (1)$$

где G – количество контрольного вещества, г; $G = C \cdot V_{\text{доз.}}$, (C – массовая концентрация контрольного вещества, г/дм³; $V_{\text{доз.}}$ – объем введенной пробы контрольного вещества, дм³);

V – скорость потока элюента, см³/мин;

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

Δx – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, определенный до ввода контрольного вещества (ед.рефр. или е.о.п.);

H – высота пика контрольного вещества, (ед.рефр. или е.о.п.).

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения предела детектирования не превышают значений, приведенных в таблице 6.

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

11.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала

Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала выполняют на хроматографе, укомплектованном соответствующим детектором и аналитической колонкой.

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим, с использованием контрольных веществ и условий, указанных в таблицах 4-5. Контрольный раствор вводят в хроматограф не менее 6 раз, измеряют значения выходных сигналов (площади пиков и времени удерживания) и вычисляют их среднее арифметическое значение.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле

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

где $\bar{X}$ – среднееарифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания);

X – значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания);

n – количество измерений.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 6.

11.2 Определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы

Проводят операции по 10.1. Через 8 часов непрерывной работы хроматографа повторяют измерения по 10.1. Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле

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

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

$\bar{X}_t$ – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания), полученное через 8 часов непрерывной работы.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения изменения выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) за 8 часов непрерывной работы не превышают значений, приведенных в таблице 6.

Таблица 6

Наименование характеристики	Детектор	
	Спектрофотометрический VWD-3100	Рефрактометрический RefractoMax 521
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, не более	$1 \cdot 10^{-4}$ е.о.п.	$5 \cdot 10^{-8}$ ед.рефр.
Дрейф нулевого сигнала детектора, не более	$1 \cdot 10^{-2}$ е.о.п./ч	$5 \cdot 10^{-6}$ ед.рефр./ч
Предел детектирования, г/см ³ , не более	по антрацену в ацетонитриле $2 \cdot 10^{-8}$	по глюкозе $5 \cdot 10^{-7}$
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала, %, не более		
– по площади пика	2	3
– по времени удерживания	1,5	1,5
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа, %, не более		
– по площади пика	±3	±5
– по времени удерживания	±2	±2

11.3 Определение показателей точности результатов измерений

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.

12 ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

В результате анализа характеристик, полученных в результате поверки, делается вывод о пригодности дальнейшего использования средства измерений. Критериями пригодности являются соответствие полученных значений дрейфа и уровня нулевого сигнала, предела детектирования, относительного СКО выходного сигнала, изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа установленным нормам (10.1, 10.2, 11.1 и 11.2 настоящей методики поверки).

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

13.1 Результаты поверки хроматографа заносят в протокол произвольной формы.

13.2 Результаты поверки передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. При положительных результатах поверки оформляют свидетельство о поверке в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

13.3 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности с указанием причин.

13.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник отдела ФГБУ «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГБУ «ВНИИМС», к.х.н.



О.Л. Рутенберг

Инженер 2 категории ФГБУ «ВНИИМС»



Д.Р. Гуммель

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 ГСО 8749-2006 состава раствора антрацена в ацетонитриле (СО-Антр), с массовой концентрацией $0,20 \text{ мг/см}^3$, границы относительной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95 \pm 2 \%$.

А.1.2 ГСО 11683-2021 СО молярной концентрации глюкозы в растворе (комплект РГ), с морской концентрацией глюкозы $5,00 \text{ ммоль/дм}^3$, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 3 \%$.

А.1.3 Колбы мерные наливные 2–10–2, 2–100–2 по ГОСТ 1770-74.

А.1.4 Пипетки градуированные 1–2–2–0,5 по ГОСТ 29227-91 (I).

А.1.5 Пипетки с одной отметкой 1–2–1 по ГОСТ 29169-91.

А.1.6 Цилиндры 4–100–2 по ГОСТ 1770-74.

А.1.7 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

А.1.8 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии ТУ 6-09-14-2167-84.

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

А.2.1 Приготовление контрольных растворов антрацена

А.2.1.1 Приготовление контрольного раствора антрацена с массовой концентрацией $1,0 \text{ мг/дм}^3$ в подвижной фазе.

$0,5 \text{ см}^3$ ГСО состава антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией $0,2 \text{ мг/см}^3$ (200 мг/дм^3) градуированной пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки раствором подвижной фазы (ацетонитрил : вода с объемным отношением 80 : 20).

Погрешность приготовления контрольного раствора $\pm 2,5 \%$.

Контрольный раствор антрацена используют для определения предела детектирования и метрологических характеристик спектрофотометрического детектора VWD-3100.

А.2.2. Приготовление контрольного раствора глюкозы с массовой концентрацией 90 мг/дм^3

1 см^3 ГСО раствора глюкозы пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой.

Относительная погрешность приготовления контрольного раствора $\pm 3,5 \%$.

Контрольный раствор глюкозы используют для определения предела детектирования и метрологических характеристик детектора рефрактометрического RefractoMax 521.