

СОГЛАСОВАНО

**Первый заместитель генерального
директора - заместитель по научной работе
ФГУП «ВНИИФТРИ»**



А.Н. Щипунов

«09»

08

2022 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

ХРОМАТОГРАФЫ ЖИДКОСТНЫЕ «МАЭСТРО КОМПАКТ»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 651-22-061

р.п. Менделеево
2022 г.

Оглавление

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

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на хроматографы жидкостные «МАЭСТРО КОМПАКТ» (далее по тексту — хроматографы), изготавливаемые ООО «ИНТЕРЛАБ», и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверок.

Прослеживаемость результатов измерений при поверке хроматографов к государственным первичным эталонам единиц величин реализуется путем применения 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 для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

Интервал между поверками – 1 год.

1. ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной (после ремонта)	периодической поверке
1	2	3	4
1 Внешний осмотр	6	да	да
2 Опробование	7.2	да	да

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
3 Проверка программного обеспечения	8	да	да
4 Определение метрологических характеристик	9	-	-
4.1 Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала	9.1	да	да
4.2 Определение допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	9.2	да	да
4.3 Определение предела детектирования детектора	9.3	да	да

1.2 Не допускается проведение поверки отдельных измерительных каналов или отдельных автономных блоков или меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

1.3 При получении отрицательных результатов при проведении хотя бы одной операции, дальнейшее выполнение поверки прекращается.

2. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Поверка хроматографов должна проводиться при следующих условиях:

- температура окружающей среды, °С от +15 до +35;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7.

3. 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 изучившие настоящую методику поверки и эксплуатационную документацию.

4. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки должны применяться средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Наименование и тип (условное обозначение) основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования, и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки
9.1 – 9.3	ГСО 8749-2006 – стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле (СО-Антр), массовая концентрация 200 мкг/см ³ ГСО 9915-2011 – стандартный образец состава раствора фенола в

	этаноле, массовая концентрация 1 г/дм ³ Вода 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 Ортофосфорная кислота, чда по ГОСТ 6552-80 Ацетонитрил для высокоэффективной жидкостной хроматографии по СТП ТУ СОМРЗ-074-06 Колба мерная 2-100-2 по ГОСТ 1770-74 Пипетка градуированная 2-0,5-2 по ГОСТ 29169-91
--	--

4.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в РФ, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых хроматографов с требуемой точностью.

4.3 Применяемые средства поверки должны быть исправны и поверены, а стандартные образцы применяться в пределах срока годности экземпляра.

5. ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

5.1 Требования безопасности при поверке должны соответствовать требованиям, изложенным в настоящей методике поверки, руководстве по эксплуатации (РЭ) на хроматографы, а также в эксплуатационной документации на поверочное оборудование и средства измерений.

5.2 При работе с хроматографом следует руководствоваться «Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории», а также соблюдать ГОСТ 12.2.091-2012 «Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения».

5.3 При работе с хроматографом необходимо соблюдать «Противопожарные нормы» согласно СНИП 2.01.02.

5.4 Лица, допускаемые к работе, должны иметь соответствующую техническую квалификацию и подготовку, ежегодно проходить проверку знаний техники безопасности.

6. ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

6.1 При проведении внешнего осмотра должно быть установлено соответствие хроматографов следующим требованиям:

- отсутствие механических повреждений, чистота разъемов, состояние соединительных кабелей.
- целостность корпуса, внешних элементов, отсутствие повреждений органов управления.

6.2 Результаты внешнего осмотра считать положительными, если выполняются требования п. 6.1.

7. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Подготовка к поверке

7.1.1 Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные работы:

1) при отсутствии нормативной документации (НД) на методику выполнения измерений, занесенной в Государственный реестр:

- подготовка колонок,
- приготовление элюента,

- приготовление контрольных растворов по приложениям А, Б.

2) при наличии НД на методику выполнения измерений, занесенной в Государственный реестр:

- подготовка колонок,
- приготовление элюента,
- приготовление контрольных растворов.

7.1.2 Подготовительные операции, включение хроматографов следует проводить в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматографы «Хроматографы жидкостные «МАЭСТРО КОМПАКТ». Руководство по эксплуатации 26.51.53-001-14267540-2022 РЭ» (РЭ). Элюент следует тщательно взболтать.

7.1.3 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих хроматограф (под контролем поверителя).

7.2 Опробование

7.2.1 Опробование хроматографа заключается в его включении, запуске ПО и проверке общего функционирования: выход на режим, соответствие окон на дисплее, отсутствие сообщений об ошибке.

8. ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Идентификация ПО осуществляется следующим образом:

- в главном окне программы в строке команд щелкнуть мышью на пункте меню «Помощь». В открывшемся окне щелкнуть мышью по строке «О программе», в результате чего откроется окно, в котором приведены идентификационные название ПО и номер версии. Копия экрана приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Окно с идентификационными данными программы «Маэстри»

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

9.1. Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

9.1.1. При работе с фотометрическим детектором с переменной длиной волны (далее – фотометрический):

- колонка длиной 150 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная сорбентом С18, фракции 5 мкм;
- элюент – 90 % раствор ацетонитрила в воде 1-й степени чистоты (взболтать перед использованием);
- расход элюента 1 см³/мин.

9.1.2. При работе с флуориметрическим детектором с переменной длиной волны возбуждения (далее – флуориметрический):

- колонка длиной 150 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная сорбентом С18, фракции 5 мкм;

- элюент – 90 % раствор ацетонитрила в воде 1-й степени чистоты (взболтать перед использованием);

- расход элюента 1 см³/мин;

9.1.3. При работе с амперометрическим детектором:

- колонка длиной 150 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная сорбентом С18, фракции 5 мкм;

- потенциал электрода +1,3 В;

- элюент – 10 % раствор ацетонитрила в ортофосфорной кислоте (рН=3).

- расход элюента 1 см³/мин.

Примечание: Допускается использовать колонки других типоразмеров и маркировок, не ухудшающие измеряемые величины. При этом допускается изменение параметров проведения измерений (элюент, расход элюентов, температура колонок). Также допускается использовать вместо колонок рестриктор (отрезок капилляра длиной 1 метр).

9.1.4. Определить уровни шумов ΔX согласно п. 3.9 РЭ на «Хроматографы жидкостные «МАЭСТРО КОМПАКТ». За уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимается значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с.

Продолжительность измерений шума нулевого сигнала составляет не менее 10 минут.

9.2 Определение допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

9.2.1 Для определения значения допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографы должны быть подвергнуты технологической наработке. Для этого ввести не менее трех раз контрольное вещество, указанное в таблице 3, для насыщения колонки, а затем произвести десять вводов контрольного вещества объемом 20 мм³ с регистрацией времени удерживания (далее — t_i) и площади пика (далее — S_i) контрольного вещества.

9.2.2 Значения ОСКО выходных сигналов рассчитать по пикам контрольных веществ согласно по формулам (1) и (3) соответственно:

$$ОСКО_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

$$\bar{t} = \sum_{i=1}^n t_i / n, \quad (2)$$

$$ОСКО_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^n S_i / n, \quad (4)$$

где t_i, S_i – i -ое значение результатов измерений по времени удерживания и площади пика соответственно; \bar{t}, \bar{S} – среднее арифметическое значение результатов измерений по времени удерживания и площади пика соответственно; n – количество измерений.

9.3 Определение предела детектирования

9.3.1 В соответствии с руководством по эксплуатации установить рабочие параметры хроматографа в зависимости от типа детектора. В инжектор хроматографа шприцом или с помощью автодозатора ввести контрольное вещество, указанное в таблице 3, до насыщения колонки. Провести ввод контрольного вещества с регистрацией площади

пиков, после чего провести регистрацию хроматограммы. Наименование и концентрация контрольного вещества, соответствующая поверяемому детектору, указана в таблице 3.

Таблица 3 – Условия регистрации ОСКО выходного сигнала и предела детектирования

Детектор	Контрольное вещество, концентрация, г/см ³	Характеристики	Параметры колонки	Элюент	Расход элюента, см ³ /мин
Фотометрический	Антрацен, 2×10^{-4}	Длина волны – 275 нм	Длина 150 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, сорбент С18 (фракция 5 мкм)	90 % раствор ацетонитрила в воде 1-й степени чистоты (взболтать перед использованием)	1
Флуориметрический	Антрацен, 1×10^{-6}	длина волны возбуждения – 365 нм длина волны излучения – 230 - 700 нм			
Амперометрический	Фенол, 1×10^{-6}	потенциал электрода +1,3 В		элюент – 10 % раствор ацетонитрила в ортофосфорной кислоте (рН=3)	

9.3.2 Измерить уровень шума, необходимый для расчета предела детектирования

9.3.3 Измерить выходной сигнал — площадь пика контрольного вещества, выраженный в соответствующих для каждого детектора единицах.

9.3.4 Вычислить предел детектирования C_{\min} по формуле (5):

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta X \cdot m}{S \cdot U}, \quad (5)$$

где ΔX - измеренная величина уровня флуктуационных шумов для фотометрического детектора, мБ; для флуориметрического детектора, мВ; для амперометрического детектора нА; m - масса введенного контрольного вещества, г; S - площадь пика для фотометрического, мБ·с; для флуориметрического, мВ·с; для амперометрического детектора нА·с; U - расход элюента, см³/с.

9.3.5 Массу m , введенного контрольного вещества, г рассчитать по формуле (6):

$$m = C_0 \cdot V_g, \quad (6)$$

где C_0 - концентрация контрольного вещества в растворе, г/см³; V_g - объем вводимого контрольного вещества, см³.

10. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

10.1 Результаты поверки по п. 7.2 настоящей методики в части опробования хроматографа считать положительными, если не возникает сообщений об обнаруженных ошибках. В противном случае результаты поверки считать отрицательными.

10.2 Результаты проверки ПО согласно разделу 8 настоящей методики считать положительными, если версия программного обеспечения «Маэстри» 1.1.00 и выше. В противном случае результаты поверки считать отрицательными.

10.3 Результаты поверки по п. 9.1 считать положительными, если полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала соответствуют Таблице 4. В противном случае результаты поверки считать отрицательными.

Таблица 4 – Допустимые значения уровня флуктуационных шумов для «МАЭСТРО КОМПАКТ»

Детекторы	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, ΔX, не более
Фотометрический детектор	$5,0 \cdot 10^{-4}$ Б
Флуориметрический детектор	$5,0 \cdot 10^{-4}$ В
Амперометрический	$5,0 \cdot 10^{-10}$ А

10.4. Результаты поверки по п. 9.2 считать положительными, если значения ОСКО выходных сигналов для «МАЭСТРО КОМПАКТ» не превышают значений, указанных в таблице 5. В противном случае результаты поверки считать отрицательными.

Таблица 5 – Допустимые значения ОСКО выходного сигнала «МАЭСТРО КОМПАКТ»

Характеристика отклонения выходного сигнала	Допускаемое значение ОСКО, %
По времени удерживания	2,0
По площади пиков	5,0

10.5. Результаты поверки по п. 9.3 считать положительными, если значения пределов детектирования для «МАЭСТРО КОМПАКТ» не более, указанных в Таблице 6. В противном случае результаты поверки считать отрицательными.

Таблица 6 – Допустимые значения пределов детектирования «МАЭСТРО КОМПАКТ»

Детектор	Предел детектирования, C_{min} , г/см ³
Фотометрический	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Флуориметрический детектор	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Амперометрический	$1,0 \cdot 10^{-8}$

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

11.1 Результаты поверки оформить протоколом произвольной формы.

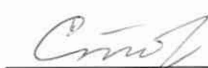
11.2 При положительных результатах поверки хроматограф признается годным, при отрицательных результатах поверки хроматограф бракуется и к дальнейшей эксплуатации не допускается.

11.3 Результаты поверки хроматографа подтверждаются сведениями о результатах поверки средств измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. По заявлению владельца анализатора или лица, представившего его на поверку, на анализатор выдается свидетельство о поверке (при положительных результатах поверки) или извещение о непригодности к применению (при отрицательных результатах поверки).

Начальник лаборатории № 670
ФГУП «ВНИИФТРИ»

 А.А. Стахеев

Зам. начальника лаборатории № 670
ФГУП «ВНИИФТРИ»

 Т.П. Столбоушкина

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА
АНТРАЦЕНА

А.1 Для приготовления контрольного раствора применяют следующее оборудование и реактивы:

- Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91.
- Раствор антрацена в ацетонитриле (200 мкг/см³) ГСО 8749-2006.
- Ацетонитрил для высокоэффективной жидкостной хроматографии по СТП ТУ СОМРЗ-074-06.

А.2 Приготовление контрольного раствора с использованием жидких стандартных образцов.

А.2.1 При помощи градуированной пипетки переносят 0,5 см³ стандартного образца в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, добавляют до метки ацетонитрил и перемешивают.

А.2.2 Действительное значение массовой концентрации контрольного раствора (C_1 , мкг/см³) для п.А.2.1. вычисляют по формуле (А.1):

$$C_1 = C_0 \frac{1}{200} \quad (\text{А.1})$$

где C_0 - действительное (паспортное) значение массовой концентрации контрольного вещества в стандартном образце, мкг/см³.

А.3 Погрешность действительного значения концентрации контрольного раствора рассчитывают с учётом процедуры их приготовления по формуле (А.2):

$$\Delta c = 4,4 \sqrt{5,76 \cdot 10^{-6} + \left(\frac{\delta}{4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_A}{c_A}\right)^2} \quad (\text{А.2})$$

Где δ - предел обнаружения антрацена в воде 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, мкг/см³; c_A - аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, мкг/см³; Δc_A - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО, мкг/см³.

А.3.1 Характеристики СИ, используемых для приготовления контрольных растворов

Наименование СИ	Наименование НТД на СИ	Измеряемая величина	Значение измеряемой величины	Пределы допускаемой абсолютной погрешности
Колба мерная 2-100-2	ГОСТ 1770-74	Объем, V_2	100 см ³	$\Delta V_2 = \pm 0,12 \text{ см}^3$
Пипетка 2-0,5-2	ГОСТ 29169-91	Объем, V_1	0,5 см ³	$\Delta V_1 = \pm 0,01 \text{ см}^3$

А.3.2 При использовании средств измерений и стандартных образцов и реактивов, указанных в п.А.1. настоящего приложения, относительная погрешность контрольного раствора, приготовленного по данной методике, находится в пределах $\pm 5\%$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА ФЕНОЛА

Б.1 Для приготовления контрольного раствора применяют следующее оборудование и реактивы:

- Колбы мерные 2-го класса точности с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29169-91.
- Раствор фенола в этаноле, массовая концентрация 1 г/дм³ ГСО 9915-2011.
- Ацетонитрил для высокоэффективной жидкостной хроматографии по СТП ТУ СОМР3-074-06.
- Вода 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005.
- Ортофосфорная кислота, чда по ГОСТ 6552-80

Б.2 Приготовление контрольного раствора с использованием жидких стандартных образцов.

Б.2.1 При помощи градуированной пипетки переносят 0,1 см³ стандартного образца в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, добавляют до метки элюент и перемешивают.

Б.2.2 Действительное значение массовой концентрации контрольного раствора (C_1 , мкг/см³) вычисляют по формуле (Б.1):

$$C_1 = C_0 \frac{1}{1000} \quad (\text{Б.1})$$

где C_0 - действительное (паспортное) значение массовой концентрации контрольного вещества в стандартном образце, мкг/см³.

Б.3 Погрешность действительного значения концентрации контрольного раствора рассчитывают с учётом процедуры их приготовления по формуле (Б.2):

$$\Delta c = 4,4 \sqrt{5,76 \cdot 10^{-6} + \left(\frac{\delta}{4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_A}{c_A}\right)^2} \quad (\text{Б.2})$$

Где δ - предел обнаружения антрацена в воде 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, мкг/см³; c_A - аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, мкг/см³; Δc_A - абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО, мкг/см³.

Б.3.1 Характеристики СИ, используемых для приготовления контрольных растворов

Наименование СИ	Наименование НТД на СИ	Измеряемая величина	Значение измеряемой величины	Пределы допускаемой абсолютной погрешности
Колба мерная 2-100-2	ГОСТ 1770-74	Объем, V_2	100 см ³	$\Delta V_2 = \pm 0,12$ см ³
Пипетка 2-0,5-2	ГОСТ 29169-91	Объем, V_1	0,5 см ³	$\Delta V_1 = \pm 0,01$ см ³

Б.3.2 При использовании средств измерений и стандартных образцов и реактивов, указанных в п.Б.1. настоящего приложения, относительная погрешность контрольного раствора, приготовленного по данной методике, находится в пределах $\pm 5\%$