

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» августа 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений.

Хроматографы жидкостные LC5090

Методика поверки

МП 205-17-2023

Москва 2023 г.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика распространяется на хроматографы жидкостные LC5090 (далее – хроматографы), изготовленные фирмой «Zhejiang FULI Analytical Instrument Inc.», Китай, и устанавливает методы и средства их первичной поверки после выпуска из производства и после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Прослеживаемость поверяемого СИ обеспечивается посредством применения ГСО

- к единице массовой доли (%) компонентов в соответствии с поверочной схемой «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания органических и элементарноорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах», утвержденной Приказом Росстандарта от 10.06.2021 г. № 988, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 208-2019.

При определении метрологических характеристик поверяемого средства измерений используется метод косвенных измерений.

2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении поверки выполняют операции, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной	периодической
1 Внешний осмотр средства измерений	7	Да	Да
2 Подготовка к поверке средства измерений	8	Да	Да
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	9	Да	Да ¹⁾
4 Опробование средства измерений:	10	Да	Да ¹⁾
– определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	10.1	Да	Да ¹⁾
– определение предела детектирования	10.2	Да	Да ¹⁾
5 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям:	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 хроматографа	11.2	Да	Да ¹⁾
– определение показателей точности результатов измерений	11.3	Да	Да ²⁾
6 Оформление результатов поверки	12	Да	Да

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 в сокращенном объеме в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, утвержденным Приказом Министерства промышленности и торговли РФ № 2510 от 31.07.2020 г. «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» не предусмотрено.

3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С	от +18 до +25
- атмосферное давление, кПа	84,0 до 106,7
- относительная влажность воздуха, %	от 25 до 80

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.

При проведении экспериментальных проверок допускается участие сервис-инженера или оператора, обслуживающего средство измерений.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

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

Таблица 2 - Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
3.1	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 18 °С до 25 °С с абсолютной погрешностью не более ± 1 °С. Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 25 % до 80 % с абсолютной погрешностью не более ± 3 %. Средства измерений атмосферного давления в диапазоне измерений от 84,0 до 106,7 кПа с абсолютной погрешностью не более ± 3 кПа.	Барометр-анероид БАММ-1, рег. № 5738-76. Прибор комбинированный TESTO мод. 608-N1, рег. № 53505-13.
10.1	Средства измерений времени в диапазоне измерений от 0 до 60 мин с абсолютной погрешностью не более ± 5 с. Средства измерений длины в диапазоне измерений от 0 до 300 мм, допускаемое отклонение действительной длины интервалов шкалы не более $\pm 0,2$ мм.	Секундомер механический СОСпр-36-2-000, рег. № 83109-21 Линейки измерительные металлические, рег. № 66266-16
8.1.1, 10.2, 11.1, 11.2	Контрольный раствор кофеина с массовой концентрацией 10 мг/дм ³ .	Контрольный раствор, приготовленный из ГСО 11872-2022 по методике, приведенной в приложении А.
	Вспомогательные средства поверки: Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011, с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Пипетки с одной отметкой 1-2-10 по ГОСТ 29169-91. Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74. Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501-2005.	

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

5.3 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны быть утвержденного типа, поверены и соответствовать требованиям методики поверки. Стандартные образцы, используемые при поверке, должны быть утвержденного типа, соответствовать требованиям методики поверки и иметь действующие паспорта.

6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

6.1 При проведении поверки выполняют требования безопасности, изложенные в РЭ хроматографа.

7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

При внешнем осмотре устанавливают

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

8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Перед проведением поверки выполняют следующие подготовительные работы.

8.1.1 Готовят контрольный раствор, указанный в таблице 2. Методика приготовления контрольного раствора приведена в приложении А.

8.1.2 Перед проведением поверки хроматограф готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

9 ПРОВЕРКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Запускают ПО. Открывают вкладку Help/About LC5090+ Chromatography Station. В открывающемся окне высвечивается название и номер версии ПО. Идентификационные данные ПО должны соответствовать приведенным в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	LC5090+ Chromatography Station
Номер версии (идентификационный номер ПО), не ниже	R1.0.190523
Цифровой идентификатор ПО	-

10 ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

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

10.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Определение уровня флуктуационных шумов, дрейфа нулевого сигнала хроматографа с спектрофотометрическим детектором выполняют после выхода хроматографа на режим при условиях, указанных в таблице 4.

Таблица 4 - Условия измерений уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Элюент	Скорость потока, см ³ /мин	Параметры
Ацетонитрил-вода, объемное отношение 80:20	1	Одноволновой режим с длиной волны детектирования 254 нм

Нулевой сигнал регистрируют не менее 30 мин (рекомендуется – 1 час), на шкале с максимальной чувствительностью в координатах «сигнал – время».

За дрейф нулевого сигнала принимают наибольшее смещение нулевого сигнала в течение одного часа при регистрации хроматограммы без ввода пробы. Допускается регистрировать нулевой сигнал в течение 30 мин с последующей экстраполяцией.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (ΔX) принимают равным амплитуде (h) повторяющихся колебаний нулевого сигнала в течение 2 мин.

Автоматическое измерение уровня флуктуационных шумов проводят при помощи программного обеспечения по алгоритму «Пик к Пик».

Допускается определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала с помощью ПО или вручную с помощью линейки (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5 – Значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Наименование характеристики	Значение
Диапазон длин волн, нм	от 190 до 700
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (при детектировании на одной длине волны), е.о.п., не более	$1 \cdot 10^{-5}$
Дрейф нулевого сигнала, е.о.п./ч, не более	$5 \cdot 10^{-3}$

10.2 Определение предела детектирования

Определение предела детектирования выполняют после выхода на режим хроматографа, укомплектованного аналитической колонкой. Контрольный раствор и условия определения предела детектирования и метрологических характеристик приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Условия определения предела детектирования и метрологических характеристик

Контрольный раствор	Объем вводимой пробы, см ³	Скорость потока, см ³ /мин	Элюент	Условия
Контрольный раствор кофеина с массовой концентрацией 10 мг/дм ³ (0,01 мг/см ³)	0,02	1	Ацетонитрил-вода, объемное отношение 80:20	Одноволновой режим с длиной волны детектирования 272 нм

Предел детектирования (C_{\min}), г/см³, рассчитывают по формуле

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot C_1 \cdot V}{1000 \cdot H \cdot \mu_{0,5} \cdot v}, \quad (1)$$

- где C_1 - массовая концентрация контрольного вещества, мг/см³;
 V - объём вводимой пробы, см³;
 v - скорость потока элюента, см³/мин;
 $\mu_{0,5}$ - ширина пика на половине высоты, мин (рассчитывается программным обеспечением);
 H - высота пика контрольного вещества, е.о.п.;
 Δx - уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, е.о.п., определенный после выхода хроматографа на режим.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения предела детектирования не превышают значений, приведенных в таблице 7.

Таблица 7– Метрологические характеристики хроматографов жидкостных LC5090

Наименование характеристики	Значение
Предел детектирования по кофеину, г/см ³ , не более	$1 \cdot 10^{-9}$
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала, %, не более	
– времени удерживания	1
– площади пика	2
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы хроматографа, %, не более	
– площади пика	± 3

11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

11.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала

Определение относительного СКО выходного сигнала выполняют на хроматографе, укомплектованном аналитической колонкой. Измерения проводят после выхода хроматографа на режим при условиях и с использованием контрольного раствора, указанного в таблице 6.

Контрольный раствор вводят в хроматограф не менее 6 раз, измеряют значения выходного сигнала (площади пика 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} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания);

X_i – значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания) при i -ом измерении;

n – количество измерений.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения относительного СКО выходного сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 7.

11.2 Определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы

Выполняют операции по 11.1, измерения повторяют через 8 часов непрерывной работы хроматографа.

Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы рассчитывают по формуле

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

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

\bar{X} – среднее значение выходного сигнала (площади пика) через 8 часов непрерывной работы;

δ – относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы, %.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если значения изменения выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы не превышают значений, приведенных в таблице 7.

11.3 Определение показателей точности результатов измерений

При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающие требованиям ГОСТ Р 8.563-2009, проверяют показатели точности результатов измерений в соответствии с процедурами и нормативами контроля, регламентированными в методике измерений.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

12.1 Результаты поверки хроматографа заносят в протокол произвольной формы.

12.2 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.

12.3 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измере-

ний оформляется извещение о непригодности с указанием причин по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку.

12.4 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 1 категории ФГБУ "ВНИИМС"

Д.Р. Гуммель

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 ГСО 11872-2022 стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) с аттестованным значением массовой доли кофеина от 97,00 % до 99,99 % и границами допускаемой абсолютной погрешности ± 1 % при $P=0,95$.

А.1.2 Весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1-2011, с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

А.1.3 Пипетки с одной отметкой 1-2-10 по ГОСТ 29169-91.

А.1.4 Колбы мерные наливные 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

А.1.5 Вода для лабораторного анализа, ГОСТ Р 52501-2005.

Примечание - Допускается использование иных средств измерений и оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

А.2.1 Приготовление раствора кофеина с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 .

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают $0,10 \text{ г}$ кофеина, растворяют, доводят объём раствора водой до метки, перемешивают.

А.2.2 Приготовление водного раствора кофеина с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 .

Пипеткой вместимостью 10 см^3 переносят аликвоту объёмом 10 см^3 раствора кофеина, приготовленного в соответствии с А.2.1, в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Далее доводят до метки водой и перемешивают.