

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель директора по науке

ФГУП «ВНИИМС»

Ф. В. Булыгин

17 марта 2017 г.



**Хроматографы «KNAUER»**

**Методика поверки**

МП 205-07-2017

г. Москва, 2017 г.

Настоящая инструкция распространяется на хроматографы KNAUER с детекторами: спектрофотометрическим Azura MWD 2.1 L, на диодной матрице Azura DAD 2.1 L, дифференциальным рефрактометрическим RID 2.1L, кондуктометрическим CDD-10Avp фирмы «Wissenschaftliche Gerätebau, Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH», Германия (далее хроматографы) и устанавливает методику их 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 | Обязательность проведения операции при |  |
|---|-----------------------|--|--|
|   |                       | выпуске из производства и из ремонта   | периодической поверке                                    |
| 1 Внешний осмотр  | 6.1                   | Да                                     | Да   |
| 2 Опробование<br>– определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала;<br>– определение предела детектирования.  | 6.2                   | Да                                     | Да <sup>1)</sup>   |
| 3 Определение метрологических характеристик:<br>– определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала (площади пика и времени удерживания);<br>– определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика и времени удерживания) за 8 часов непрерывной работы хроматографа. | 6.3<br>6.3.1<br>6.3.2 | Да<br>Да<br>Да                         | Да <sup>1)</sup><br>Да <sup>1)</sup><br>Да <sup>1)</sup> |
| – определение показателей точности результатов измерений  | 6.3.3                 | нет                                    | Да <sup>2)</sup>   |

Примечания:

<sup>1)</sup> При отсутствии НД на МИ, утвержденной в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563 2009.

<sup>2)</sup> При наличии НД на МИ.

1.2 Допускается проводить первичную и периодическую поверку хроматографа по письменному заявлению владельца с детекторами, с которыми хроматограф эксплуатируется.

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

При проведении поверки применяют следующие средства поверки.

2.1 ГСО 8749-2006 раствора антрацена в ацетонитриле с аттестованным значением массовой концентрации  $0,2 \text{ мг/см}^3$ , границы допускаемого значения относительной погрешности  $\pm 2 \%$  ( $P=0,95$ ).

2.2 ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид - ионов в воде с массовой концентрацией  $10 \text{ мг/см}^3$ , границы допускаемого значения относительной погрешности  $\pm 1 \%$  ( $P=0,95$ ).

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

2.4 Пипетки градуированные 1–1–2–1, 1–1–2–5 по ГОСТ 29227-91.

2.5 Стакан В–1–50ТС по ГОСТ 25336-82.

2.6 Колбы 2-10-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

2.7 Цилиндр 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

2.8 Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная), ГОСТ Р 52501-2005.

2.9 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии по ТУ 6-09-14-2167-84 или с аналогичными характеристиками чистоты и оптического поглощения.

2.10 Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201-79, х.ч.

2.11 Натрий углекислый, ГОСТ 83-79, х.ч.

2.12 Колонки хроматографические с фазой С18.

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

## 3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 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, а также требования, изложенные в руководстве по эксплуатации хроматографа.

## 4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

|                                    |               |
|------------------------------------|---------------|
| – температура окружающей среды, °С | от +15 до +30 |
| – относительная влажность, %       | до 80         |

## 5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 Хроматографы готовят к работе в соответствии с его руководством по эксплуатации.

5.2 Перед проведением поверки готовят элюенты и контрольные растворы, назначение которых и содержание в них анализируемых компонентов, приведены в таблице 2. Методика приготовления контрольных растворов и элюентов приведена в приложении 1.

Таблица 2

| Контрольный компонент | Массовая концентрация компонента, мг/дм <sup>3</sup> | Объем пробы, мкл | Элюент  | Скорость потока, мл/мин | Детектор  |
|-----------------------|--|------------------|---|-------------------------|---|
| Антрацен              | 10   | 20               | Ацетонитрил-вода/ 84:16   | 1                       | спектрофотометрические<br>Azura MWD 2.1L<br>на диодной матрице<br>Azura DAD 2.1 L |
| Антрацен              | 200  | 20               | Ацетонитрил-вода/ 84:16   | 1                       | рефрактометрический<br>Azura RID 2.1L   |
| Хлорид-ион            | 10   | 20               | 1,8 мМ натрия карбонат + 1,7 мМ натрия гидрокарбоната в воде (бидистиллированной) | 1                       | кондуктометрический<br>CDD-10Avp  |

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

### 6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей;
- отсутствие дефектов, которые могут повлиять на работоспособность хроматографа.

### 6.2 Опробование

При опробовании проводят определение уровня флуктуационных шумов, дрейфа нулевого сигнала, предела детектирования.

Для проверки шума, дрейфа, заменяют водой подвижную фазу. если подвижная фаза не смешивается с водой, то сначала подвижную фазу заменяют промежуточным растворителем, который смешивается с подвижной фазой и водой. Затем заменяют этот растворитель водой, промывают автосамплер (инжектор) и насос. Соединяют регулятор давления, инжектор и детектор при помощи капилляров и фитингов, входящих в комплект поставки

6.2.1 Уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала определяют при условиях, указанных в таблице 3.

6.2.2 После выхода хроматографа на режим фиксируют в течение 1 часа нулевой сигнал каждого детектора на шкале с максимальной чувствительностью в координатах сигнал (выраженный в единицах детекции) – время.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала ( $\Delta x$ ) принимают равным максимальному значению амплитуды ( $h$ ) повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с.

Значение дрейфа нулевого сигнала принимают равным смещению нулевого сигнала в течение 1 часа.

Определение значений шума и дрейфа нулевого сигнала для кондуктометрического детектора проводят в режиме подавления фоновой электропроводности элюента.

Таблица 3

| Детектор  | Элюент   | Длина волны, нм | Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин | Постоянная времени, с | Температура термостата колонок, °С |
|---|--|-----------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| спектрофотометрический<br>Azura MWD 2.1L<br>на диодной матрице<br>Azura DAD 2.1 L | ацетонитрил-вода/<br>84:16   | 254             | 1                                     | 1                     | без термостата                     |
| рефрактометрический<br>Azura RID 2.1L   | ацетонитрил-вода/<br>84:16   | –               | 1                                     | 1                     | 30                                 |
| кондуктометрический<br>CDD-10Avp  | 1,8 мМ натрия карбонат + 1,7 мМ натрия гидрокарбонат в воде (бидистиллированной) | –               | 1                                     | 1                     | 30                                 |

6.2.2. Полученные значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала и дрейфа нулевого сигнала не должны превышать значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4

| Детектор  | Уровень флуктуационных шумов  | Дрейфа нулевого сигнала       | Предел детектирования                                 |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---|
| спектрофотометрический<br>Azura MWD 2.1L<br>на диодной матрице<br>Azura DAD 2.1 L | $5 \cdot 10^{-6}$ е.о.п.      | $4 \cdot 10^{-4}$ е.о.п./ч    | $1 \cdot 10^{-9}$ г/см <sup>3</sup><br>антрацена      |
| рефрактометрический<br>Azura RID 2.1L   | $2,5 \cdot 10^{-9}$ ед. рефр. | $2 \cdot 10^{-7}$ ед. рефр./ч | $1 \cdot 10^{-9}$ г/см <sup>3</sup><br>антрацена      |
| кондуктометрический<br>CDD-10Avp  | 0,004 мкСм/см                 | 0,025 (мкСм/см)/ч             | $5,0 \cdot 10^{-8}$ г/см <sup>3</sup><br>хлорид-ионов |

### 6.2.3 Определение предела детектирования

Определение предела детектирования и метрологических характеристик выполняют на хроматографе, укомплектованном соответствующим детектором и аналитической колонкой, допускается использование капилляра согласно 6.2.1.

Предел детектирования определяют с использованием контрольных веществ и условий, указанных в таблице 2.

В хроматограф вводят пробу контрольного вещества, определяют высоту (h) и ширину пика на половине его высоты или площадь пика (S).

Предел детектирования рассчитывают по формулам

$$C_{\text{мин.}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G}{H \cdot \mu_{0,5} \cdot V} \text{ или } C_{\text{мин}} = \frac{2 \cdot \Delta x \cdot G \cdot 60}{S \cdot V}, \quad (1)$$

где  $V$  – скорость элюента, см<sup>3</sup>/мин;

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

$\Delta x$  – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, определенный до ввода контрольного вещества;

$H$  – высота пика контрольного вещества;

$\Delta x$  и  $H$  – измеряют в мм, условных единицах либо в единицах детекции;

$S$  – площадь пика контрольного вещества, мм<sup>2</sup>·с, условных единицах·с, либо единицах детекции·с;

$G$  – количество контрольного вещества, г;

$$G = 10^{-9} C \cdot V_{\text{доз.}}, \quad (2)$$

где  $C$  – массовая концентрация контрольного вещества, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{доз.}}$  – объем введенной пробы контрольного вещества, мм<sup>3</sup>

$10^{-9}$  – пересчетный множитель.

Полученные результаты не должны превышать значений пределов детектирования, приведенных в таблице 4.

### 6.3. Определение метрологических характеристик

6.3.1. Определение относительного среднего квадратичного отклонения выходного сигнала (по площади пика и времени удерживания).

После выхода прибора на режим в хроматограф вводят 10 раз контрольную смесь (таблица 2) и измеряют значения выходного сигнала (площади пика и времени удерживания) при условиях, указанных в таблице 3.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала  $\sigma_x$ , %, рассчитывают по формуле

$$\sigma_x = \frac{100}{\bar{X}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

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

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

$n$  – количество инъекций.

Значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала не должны превышать значений, указанных в таблице 5.

6.3.2. Определение относительного изменения выходного сигнала (площади пика и времени удерживания) за 8 часов непрерывной работы хроматографа.

Через 8 часов непрерывной работы хроматографа измерения по п. 6.3.1 повторяют. Относительное изменение выходного сигнала (площади пика и времени удерживания) за 8 часов непрерывной работы прибора  $\delta_t$ , %, рассчитывают по формуле (3)

$$\delta_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (4)$$

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

$\bar{X}_t$  – среднее арифметическое значение выходного сигнала (площади пика) через 8 часов непрерывной работы хроматографа.

Полученные значения относительного изменения выходного сигнала хроматографа не должны превышать значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

| Детектор   | Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, % |                        | Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала, % |
|--|---|------------------------|--|
|  | по площади пика   | по времени удерживания | площади пика   |
| спектрофотометрический<br>Azura MWD 2.1L<br>на диодной матрице<br>Azura DAD 2.1 L<br>рефрактометрический<br>Azura RID 2.1L | 2   | 0,5                    | ±2   |
| кондуктометрический<br>CDD-10Avp   | 3   | 0,5                    | ±5   |

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

## 7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 Результаты поверки хроматографов заносят в протокол произвольной формы.

7.2 Положительные результаты поверки хроматографов оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с «Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

7.3 На хроматографы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

Начальник отдела ФГУП «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

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



О.Л. Рутенберг

Инженер 3-й кат. ФГУП «ВНИИМС»



С.З. Карданов



## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ И КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Методика предназначена для приготовления подвижных фаз (элюентов) и контрольных растворов антрацена, хлорид-ионов в соответствующих растворителях.

#### 1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

1.1 ГСО 8749-2006 раствора антрацена в ацетонитриле с аттестованным значением массовой концентрации  $0,2 \text{ мг/см}^3$ , границы допускаемого значения относительной погрешности  $\pm 2 \%$  ( $P=0,95$ ).

1.2 ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид-ионов в воде с массовой концентрацией  $10 \text{ мг/см}^3$ , границы допускаемого значения относительной погрешности  $\pm 1 \%$  ( $P=0,95$ ).

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

1.4 Пипетки градуированные 1–1–2–1, 1–1–2–5 по ГОСТ 29227-91.

1.5 Стакан В–1–50ТС по ГОСТ 25336-82.

1.6 Колбы 2-10-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

1.7 Цилиндр 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

1.8 Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная), ГОСТ Р 52501-2005.

1.9 Ацетонитрил для жидкостной хроматографии по ТУ 6-09-14-2167-84 или с аналогичными характеристиками чистоты и оптического поглощения.

1.10 Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201-79, х.ч.

1.11 Натрий углекислый, ГОСТ 83-79, х.ч.

#### 2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

2.1 Приготовление подвижных фаз (элюентов).

2.1.1 Приготовление раствора ацетонитрил-вода/ 84:16 (для поверки хроматографов с детекторами: спектрофотометрическим Azura MWD 2.1 L, на диодной матрице Azura DAD 2.1 L, дифференциальным рефрактометрическим RID 2.1L).

В колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  помещают  $840 \text{ см}^3$  ацетонитрила, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают, переливают в бутылку и закрывают крышкой. На бутылку наклеивают этикетку «ацетонитрил:вода/ 84:16».

2.1.2 Приготовление раствора, содержащего  $1,8 \text{ мМ}$  натрия карбоната +  $1,7 \text{ мМ}$  натрия гидрокарбоната в деионизованной воде (для поверки хроматографов с кондуктометрическим детектором CDD-10Avp).

Взвешивают в стакане  $190,8 \text{ мг}$  натрия углекислого и  $142,8 \text{ мг}$  натрия углекислого кислого, помещают взвешенные вещества в колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$ . Ополаскивают стакан деионизованной водой, переносят воду в колбу со взвешенными веществами, доводят раствор в колбе до метки деионизованной воды и перемешивают до полного растворения твердых веществ. Переливают полученный раствор в бутылку и закрывают крышкой. На бутылку наклеивают этикетку « $1,8 \text{ мМ}$  натрия карбоната +  $1,7 \text{ мМ}$  натрия гидрокарбоната в деионизованной воде».

## 2.2 Приготовление контрольных растворов

2.2.1. В качестве контрольного раствора антрацена с массовой концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup> используют ГСО 8749-2006.

2.2.2. Приготовление контрольного раствора антрацена с массовой концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> ГСО 8749-2006 состава антрацена в ацетонитриле с массовой концентрацией 0,2 мг/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup>, доводят до метки ацетонитрилом и перемешивают. 5 мл полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup>, доводят ацетонитрилом до метки, перемешивают.

2.2.3. Приготовление контрольного раствора хлорид - ионов с массовой концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>.

В колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> ГСО 7813-2000 состава раствора хлорид - ионов в воде с аттестованным значением массовой концентрации 10 мг/см<sup>3</sup>, доводят до метки деионизованной водой, перемешивают.