

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель директора по
производственной метрологии
ФГУН «ВНИИМС»**



Н.В. Иванникова

2017 г.

Хроматографы ионные Есо IC

Методика поверки

МП 205- 25 -2017

Москва 2017 г.

Настоящая методика распространяется на хроматографы ионные Eso IC, изготовленные фирмой «Metrohm AG», Швейцария, и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

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 инструкции
Внешний осмотр	4.1
Опробование	
- определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	4.2.1
- проверка идентификационных признаков ПО	4.2.2
Определение метрологических характеристик:	4.3
- определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	4.3.1
- определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	4.3.2

1.2 Поверку выполняют с применением одной из колонок (катионообменной или анионообменной), входящей в комплект поставки хроматографа, и соответствующих установленной колонке контрольных растворов, элюентов и режимов хроматографирования.

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

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

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО 6687-93 состава водного раствора хлорид - ионов с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью не более $\pm 1 \%$ (при $P=0,95$);
- ГСО 8062-94 состава водного раствора ионов натрия с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью не более $\pm 1 \%$ (при $P=0,95$);
- психрометр аспирационный МВ-4М, ТУ25.1607.054-85;

- барометр-анероид БАММ-1, ТУ 25-11.1513-79;
- термометр лабораторный ТЛ-4, диапазон от 0 до 55 °С, цена деления 0,1 °С;
- весы неавтоматического действия, наибольший предел взвешивания 200 г, ГОСТ Р 53228-2008;
- посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности ГОСТ 1770-74:
- колбы мерные наливные вместимостью 100 см³; 200 см³; 1000 см³;
- пипетки мерные лабораторные стеклянные, вместимостью 1,0 см³; 10,0 см³; 20,0 см³; класс точности 2, ГОСТ 29169-91;
- стандарт-титр 0,1 Н азотной кислоты, ТУ 2642-001-33813273-97;
- стаканы химические по ГОСТ 25336-82
- натрий углекислый кислый, х.ч., ГОСТ 4201-79;
- натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 83-75;
- вода деионизованная с удельным сопротивлением не менее 18 МОм/см, ТОС не более 50 мкг/дм³;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Примечание - Допускается применение аналогичных средств поверки (включая ГСО состава водных растворов ионов натрия и хлорид-ионов с другими номерами), обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых средств измерений с требуемой точностью.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5
– атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7
– относительная влажность воздуха, %	от 30 до 90
– напряжение переменного тока, В	220 ⁺²² ₋₃₃
– частота сети, Гц	50 ± 1

3.2 Перед проведением поверки готовят контрольные растворы и элюенты (Таблица 2). Методика приготовления растворов приведена в приложении 1.

Таблица 2

Обозначение раствора	Состав раствора	Содержание компонентов в растворе	Назначение раствора
Контрольный раствор № 1	Хлорид калия в деионизованной воде	5 · 10 ⁻³ г/см ³ (по хлорид-иону)	Определение метрологических характеристик
Контрольный раствор № 2	Хлорид натрия в деионизованной воде	5 · 10 ⁻³ г/см ³ (по натрий-иону)	Определение метрологических характеристик
Элюент № 1	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ в деионизованной воде	1 ммоль/дм ³ NaHCO ₃ 3,2 ммоль/дм ³ Na ₂ CO ₃	Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала, определение метрологических характеристик
Элюент № 2	Азотная кислота /ацетонитрил в деионизованной воде	2 ммоль/дм ³ (HNO ₃)	Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала, определение метрологических характеристик

3.3 Хроматограф подготавливают к работе в соответствии с Руководством по эксплуатации. Задают параметры хроматографирования, приведенные в таблице 3.

Таблица 3

Условия определения уровня флуктуационных шумов, дрейфа нулевого сигнала	
При определении анионов	при установленной анионообменной колонке*, с подавителем, элюент - № 1 (Таблица 2), скорость потока 0,7 см ³ /мин, температура колонки комнатная, температура термостата ячейки +40 °С.
При определении катионов	при установленной катионообменной колонке*, без подавителя, элюент № 2 (Таблица 2), скорость потока 0,9 см ³ /мин, температура колонки - комнатная, температура термостата ячейки +40 °С.
Условия определения среднего квадратического отклонения выходного сигнала	
При определении анионов	Измерения производят при установленной анионообменной колонке и системе подавления. Кювету заполняют элюентом № 1 (Таблица 2) после предварительного подавления его фоновой электропроводности; скорость элюирования – 0,7 см ³ /мин. Объем дозирования контрольного раствора 10 мкл
При определении катионов	Измерения проводят при установленной катионообменной колонке. Кювету заполняют элюентом № 2 (Таблица 2); скорость элюирования – 0,9 см ³ /мин. Объем дозирования контрольного раствора 10 мкл.

Примечания:

1) * - Катионообменная колонка входящая в комплект поставки прибора. Анионообменная колонка входящая в комплект поставки прибора.

3.4 Выдерживают хроматограф не менее 60 минут после включения и установления заданных параметров.

4 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

4.2 Опробование

4.2.1 При опробовании проводят определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала.

После выхода хроматографа на режим записывают в течение не менее 30 минут нулевой сигнал каждого детектора на наиболее чувствительной шкале.

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала (Δx) принимают равным максимальному значению амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с.

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

Значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала не должны превышать значений, приведенных в НД на хроматограф (Приложение 2).

4.2.2 Проверка идентификационных признаков ПО

Проверку идентификационных данных выполняют, проверяя соответствие идентификационного наименования и версии ПО хроматографа (выбирая пункт меню «Справка» - «О программе») наименованию и версии ПО, указанной в описании типа,

4.3 Определение метрологических характеристик

4.3.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим. Условия выполнения измерений должны соответствовать таблице 3. Объем дозирования – 10 мкл.

Контрольный раствор (таблица 2) вводят в хроматограф не менее 10 раз, измеряют значения выходного сигнала (времени удерживания и площади пика), вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала (\bar{X}).

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала рассчитывают по формуле (1).

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

где X_i – i -тое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания), мкСм·с, с;

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

n – число анализов ($n = 10$).

Значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала не должны превышать значений, приведенных в НД на хроматограф (Приложение 2).

4.3.2 Определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы.

Условия измерений аналогичны, описанным в п.3.1. Проводят операции, по п.4.3.1. Через 8 часов непрерывной работы повторяют измерения по п.4.3.1.

Относительное изменение выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (2)

$$\delta_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (2)$$

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

4.3.5 Значения относительного изменения выходного сигнала не должны превышать норм, приведенных в НД на хроматограф (Приложение 2)

5 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1 Результаты поверки хроматографов ионных Есо IC заносят в протокол.

5.2 Положительные результаты поверки анализатора оформляют выдачей Свидетельства о поверке в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Мини-

стерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815). Знак поверки наносят в свидетельство о поверке.

5.3 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

Старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИМС»



Е.Г. Оленина

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ЭЛЮЕНТОВ

Методика предназначена для приготовления контрольных растворов и элюентов, применяемых при испытаниях хроматографов ионных Есо IC.

1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

1. ГСО 6687-93 состава водного раствора хлорид - ионов с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью не более $\pm 1 \%$ (при $P=0,95$);
2. ГСО 8062-94 состава водного раствора ионов натрия с аттестованным значением массовой концентрации $1,0 \text{ мг/см}^3$ и относительной погрешностью не более $\pm 1 \%$ (при $P=0,95$);
3. психрометр аспирационный МВ-4М, ТУ25.1607.054-85;
4. барометр-анероид БАММ-1, ТУ 25-11.1513-79;
5. термометр лабораторный ТЛ-4, диапазон от 0 до $55 \text{ }^\circ\text{C}$, цена деления $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$;
6. весы неавтоматического действия, наибольший предел взвешивания 200 г, ГОСТ Р 53228-2008;
7. посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности ГОСТ 1770-74:
 - колбы мерные наливные вместимостью 100 см^3 ; 200 см^3 ; 1000 см^3 ;
 - пипетки мерные лабораторные стеклянные, вместимостью $1,0 \text{ см}^3$; $10,0 \text{ см}^3$; $20,0 \text{ см}^3$; класс точности 2, ГОСТ 29169-91;
8. стандарт-титр 0,1 Н азотной кислоты, ТУ 2642-001-33813273-97;
9. стаканы химические по ГОСТ 25336-82
10. натрий углекислый кислый, х.ч., ГОСТ 4201-79;
11. натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 83-75;
12. вода деионизованная с удельным сопротивлением не менее 18 МОм/см , ТОС не более 50 мкг/дм^3 ;
13. вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

2 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

– Температура окружающего воздуха, $^\circ\text{C}$	20 ± 5
– атмосферное давление, кПа	$101,3 \pm 4$
– относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 При выполнении измерений соблюдают правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

3.2 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и ППБ-01-93 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организацию обучения работающих безопасности труда осуществляют по ГОСТ 12.0.004-90.

3.3 К приготовлению растворов допускают лиц не моложе 18 лет, имеющих высшее или среднетехническое образование, имеющих опыт проведения химико-лабораторных работ, прошедших инструктаж по технике безопасности. Операторы должны быть знако-

мы с оборудованием и устройствами используемыми при выполнении измерений и обработке результатов.

3.4 Ампулы с ГСО подготавливают и вскрывают в соответствии с инструкцией по применению ГСО

4 ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

4.1 Приготовление контрольного раствора хлорид-ионов.

Приготовление контрольного раствора № 1 с массовой концентрацией хлорид-ионов $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (таблица 3)

Пипеткой вместимостью 1,0 см³ отбирают ГСО 6687-93 с номинальной массовой концентрацией хлорид-ионов 1,0 г/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят объем раствора до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают.

4.2 Приготовление контрольного растворов натрий-ионов

Приготовление контрольного раствора № 2 с массовой концентрацией натрий-ионов $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (таблица 3)

Пипеткой вместимостью 1,0 см³ отбирают ГСО 8062-94 с номинальной массовой концентрацией натрий-ионов 1,0 г/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят объем раствора до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают.

4.3 Контрольные растворы готовят непосредственно перед проведением испытаний. Хранению не подлежат.

5 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЮЕНТОВ

5.1 Приготовление элюента № 1 (таблица 3)

5.1.1 Приготовление рабочего раствора № 1 натрия углекислого с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и натрия углекислого кислого с молярной концентрацией 0,32 моль/дм³.

Навески ($3,39 \pm 0,01$) г безводного карбоната натрия и ($0,84 \pm 0,01$) г безводного бикарбоната количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяют в деионизованной воде. Объем раствора доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Рабочий раствор № 1 хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 1 месяца.

5.1.2 Приготовление элюента № 1

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой вместимостью 10 см³ вносят 10 см³ рабочего раствора № 1 (по 5.1.1), доводят объем раствора до метки деионизованной водой и перемешивают. Перед применением раствор элюента дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 1 недели.

5.2 Приготовление элюента № 2

5.2.1 Приготовление рабочего раствора № 2 азотной кислоты (HNO₃) с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

5.2.1 Для приготовления рабочего раствора № 5 используют стандарт-титр азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³. В соответствии с инструкцией к стандарт-титрам, содержимое ампулы с количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки деионизованной водой.

Срок хранения раствора – не более 2 дней.

5.2.2 Приготовление элюента № 2

С помощью пипетки вместимостью 20 см³ отбирают рабочий раствор № 2 (5.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 2 дней.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
(Обязательное)Требования к метрологическим и техническим характеристикам
хроматографов ионных Есо IC

Таблица 2-2

Наименование характеристики	Значение
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, См/см, не более: - в режиме измерений катионов - в режиме измерений анионов	$5 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-9}$
Дрейф нулевого сигнала, См/(см·ч), не более: - в режиме измерений катионов - в режиме измерений анионов	$5 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-7}$
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала, % - по времени удерживания - по площади пика	0,5 2
Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала (площади пика) за 8 часов непрерывной работы, %	± 4