

УТВЕРЖДАЮ

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



А.Н. Щипунов

2020 г.

ГСИ

Хроматографы жидкостные портативные «БЛИЗАР СДТ»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

651-20-020 МП

р.п. Менделеево
2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Операции поверки	3
2	Средства поверки	3
3	Требования безопасности	4
4	Условия поверки	4
5	Подготовка к поверке	4
6	Проведение поверки	4
7	Оформление результатов поверки	8
	Приложение А	9

Введение

Настоящая методика распространяется на хроматографы жидкостные портативные «БЛИЗАР CDT» (далее по тексту – хроматографы), изготавливаемые ООО «ИНТЕРЛАБ», г. Москва, и устанавливает процедуру, методы и средства их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 12 месяцев.

1 Операции поверки

1.1 При проведении первичной и периодической поверок 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 Внешний осмотр	6.1	да	да
2 Опробование	6.2	да	да
3 Идентификация программного обеспечения	6.3	да	да
4 Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала	6.4	да	да
5 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографа	6.5	да	да
6 Определение предела детектирования S_{min}	6.6	да	да
7 Определение относительного изменения выходных сигналов за 4 ч непрерывной работы δ_t	6.7	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, поверка прекращается и хроматограф бракуется.

2 Средства поверки

2.1 При проведении поверки должны применяться средства измерений и оборудование, 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
6.4. – 6.7	Вода 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005 Ацетонитрил для высокоэффективной жидкостной хроматографии по СТП ТУ СОМР 3-074-06 ГСО 8749-2006 раствор антрацена в ацетонитриле, массовая концентрация 200 мкг/см ³ Колба мерная 2-50-2 по ГОСТ 1770-74 Пипетка градуированная 2-1-1 по ГОСТ 29169-91

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

2.3 Применяемые средства поверки должны быть исправны, поверены и иметь действующие свидетельства о поверке.

3 Требования безопасности

3.1 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.

4 Условия поверки

4.1 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. |

5 Подготовка к поверке

5.1 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 приложению А.

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

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

5.2 Подготовительные операции, включение хроматографа «БЛИЗАР СДТ» следует проводить в соответствии с руководством по эксплуатации на хроматограф «БЛИЗАР СДТ» «Хроматограф жидкостный портативный «БЛИЗАР СДТ». Руководство по эксплуатации 26.51.53-003-14267540-2020 РЭ» (РЭ). Элюент следует тщательно взболтать.

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

6 Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр

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

- отсутствие механических повреждений и ослабленных элементов конструкции, сохранность пломб, чистота разъемов, состояние соединительных кабелей.
- целостность корпуса, внешних элементов, отсутствие повреждений органов управления.

6.1.2 Результаты внешнего осмотра считать положительными, если выполняются требования п. 6.1.1. В противном случае поверка прекращается и хроматограф бракуется.

6.2 Опробование

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

6.2.2 Результаты опробования считать положительными, если функционирование хроматографа соответствует данным в руководстве по эксплуатации. В противном случае поверка прекращается и хроматограф бракуется.

6.3 Идентификация соответствия программного обеспечения.

6.3.1 Идентификация ПО осуществляется следующим образом:

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

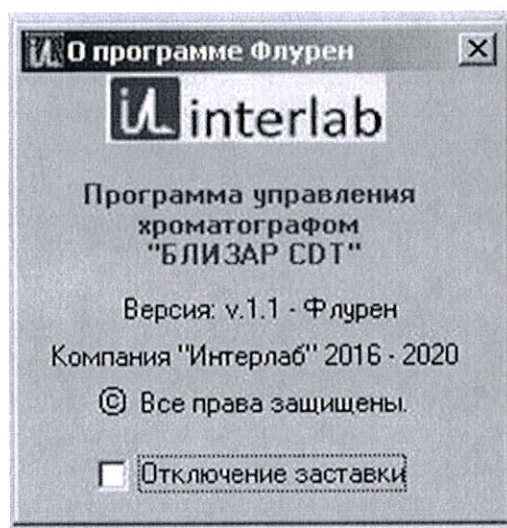


Рисунок 1 - Окно с идентификационными данными программы «Флурен»

6.3.2 Результаты проверки считать положительными, если версия программного обеспечения «Флурен» 1.1 и выше. В противном случае поверка прекращается и хроматограф бракуется.

6.4 Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала

6.4.1 Определение уровня флуктуационных шумов ΔX и дрейфа нулевого сигнала проводить согласно п. 3.9. РЭ при следующих условиях:

- колонка длиной не более 100 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная сорбентом С18, фракции не менее 5 мкм (устанавливается по направлению потока элюента в соответствии со стрелкой на колонке);

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

- расход элюента 1 см³/мин;

- длина волны возбуждения – 298 нм;

- длина волны излучения – 400-700 нм.

6.4.2 За уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала принимается значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 10 с.

За дрейф нулевого сигнала принимается наибольшее смещение средней линии нулевого сигнала в течение 1 часа.

Продолжительность измерения шума и дрейфа нулевого сигнала составляет не менее 10 минут. Полученные значения дрейфа нулевого сигнала экстраполируются на период в 1 час.

6.4.3 Результаты поверки считать положительными, если полученные значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала не превышают 0,5 мВ и $\pm 1,0$ мВ/ч соответственно. В противном случае поверка прекращается и хроматограф бракуется.

6.5 Определение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) выходного сигнала хроматографа

6.5.1 С помощью ПО Флурен установить рабочие параметры хроматографа по п.6.4.1.

6.5.2 В инжектор хроматографа шприцом ввести контрольное вещество – раствор антрацена в ацетонитриле концентрацией $4 \cdot 10^{-6}$ г/см³ в объеме 20 мкл, приготовленный согласно приложению А, не менее пяти раз для насыщения колонки.

Затем ввести контрольное вещество 10 раз с регистрацией времени удерживания (далее — t_i), высоты (далее - h_i) и площади пика (далее — S_i) контрольного вещества.

С помощью ПО определить ОСКО выходного сигнала по времени удерживания, высоте и площади пика.

Или провести расчет ОСКО вручную по формулам (1), (3) и (5) соответственно:

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

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

$$ОСКО_h = \frac{100}{\bar{h}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

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

$$ОСКО_s = \frac{100}{\bar{S}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^n S_i / n, \quad (6)$$

где t_i, h_i, S_i – i -ое значение результатов измерений по времени удерживания, высоте пика и площади пика соответственно; \bar{t} (\bar{X}_{0t}), \bar{h} (\bar{X}_{0h}), \bar{S} (\bar{X}_{0s}) - среднее арифметическое значение результатов измерений по времени удерживания, высоте пика и площади пика соответственно; n – количество измерений.

6.5.3 Результаты поверки считать положительными, если значения ОСКО выходных сигналов хроматографа не превышают значений, приведенных в таблице 3. В противном случае поверка прекращается и хроматограф бракуется.

Таблица 3

Характеристика выходного сигнала	Предел допускаемого значения ОСКО выходного сигнала, %
По времени удерживания	2,0
По высоте пика	3,5
По площади пика	5,0

6.6 Определение предела детектирования C_{min}

6.6.1 При определении предела детектирования C_{min} использовать среднее арифметическое значение площадей пиков (\bar{S}), полученное при определении значений ОСКО в п. 6.5.2 (формула 6).

6.6.2 Предел детектирования C_{min} , г/см³, рассчитать по формуле (7):

$$C_{min} = \frac{2\Delta X \cdot m}{\bar{S} \cdot U}, \quad (7)$$

где: ΔX - измеренная по п. 6.4 величина уровня флуктуационных шумов, мВ; m - масса введенного контрольного вещества, г; \bar{S} - среднее арифметическое значение площадей пиков, мВ·с; U - расход элюента, см³/с.

Массу введенного контрольного вещества m рассчитать по формуле (8):

$$m = C_0 \cdot V_g, \quad (8)$$

где C_0 - концентрация контрольного вещества в растворе, г/см³ (антрацен $4 \cdot 10^{-6}$ г/см³); V_g - объем вводимого контрольного вещества (20 мм³).

6.6.3 Результаты проверки считать положительными, если предел детектирования C_{min} не превышает 10^{-6} г/см³.

6.7 Определение относительного изменения выходных сигналов за 4 ч непрерывной работы

6.7.1 Через 4 часа непрерывной работы хроматографа с помощью ПО «Флуорен» установить рабочие параметры хроматографа в соответствии с п. 6.4.1. Корректировка рабочих параметров не допускается.

6.7.2 Повторить операции в соответствии с п. 6.5.2 и определить средние арифметические значения для каждого j -го выходного сигнала по времени удерживания, высоте и площади пика (\bar{X}_j).

6.7.3 Относительное изменение выходных сигналов хроматографа δ_t , %, за цикл измерений 4 ч определить по формуле (9):

$$\delta_t = \frac{\bar{X}_t - \bar{X}_0}{\bar{X}_0} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где \bar{X}_0 (\bar{X}_{0t} , \bar{X}_{0h} , \bar{X}_{0S}) и \bar{X}_t (\bar{X}_{tt} , \bar{X}_{th} , \bar{X}_{tS}) - средние арифметические значения десяти измерений выходных сигналов по времени удерживания, высоте и площади пика, полученные в начале и конце 4 ч непрерывной работы хроматографа «БЛИЗАР СДТ», соответственно.

6.7.4 Результаты поверки считать положительными, если значения относительного изменения каждого из выходных сигналов за время измерения 4 ч находятся в пределах $\pm 10\%$.

7 Оформление результатов поверки

7.1 При положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке установленного образца. Знак поверки в виде наклейки наносится на свидетельство о поверке.

7.2 При отрицательных результатах поверки хроматограф к применению не допускается и на него выдается извещение о непригодности к применению с указанием причин забракования.

7.3 Протокол записи результатов измерений при поверке допускается вести в произвольной форме.

Начальник НИО-6
ФГУП «ВНИИФТРИ»

В.И. Добровольский

Заместитель начальника лаборатории 680
ФГУП «ВНИИФТРИ»

А.А. Стахеев

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА

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 жидкостной хроматографии о.с.ч. по ТУ 6-09-5449-89.

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

А.2.1 При помощи градуированной пипетки переносят 1 см³ стандартного образца в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³, добавляют до метки ацетонитрил и перемешивают.

А.2.2 Действительное значение массовой концентрации контрольного раствора (С₁, мкг/см³) вычисляют по формуле (А.1):

$$C_1 = C_0 \frac{1}{50} \quad (A.1)$$

где С₀ - 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):

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

где δ - предел обнаружения антрацена в воде 1-ой степени очистки по ГОСТ Р 52501-2005, мкг/см³; с_А-аттестованное значение концентрации компонента в ГСО, мкг/см³; Δс_А - 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 1-50-2	ГОСТ 1770-74	Объем, V ₂	50 см ³	ΔV ₂ = ±0,12 см ³
Пипетка 2-2-1	ГОСТ 29169-91	Объем, V ₁	1 см ³	ΔV ₁ ±0,015 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 ±5%