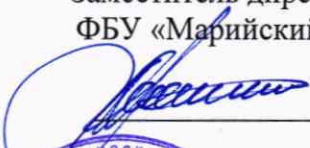


ЗАО СКБ «Хроматэк»

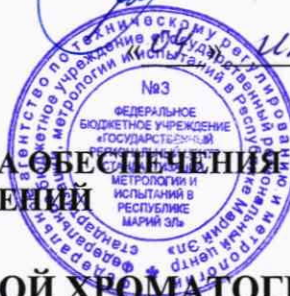
УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ФБУ «Марийский ЦСМ»

 А.Г. Учайкин

10 июля 2019 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ



МИКРОШПРИЦЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

серии SGE – Chromatec

Методика поверки

214.2.835.003И



2019 г.

Настоящая методика поверки 214.2.835.003И «Микрошприцы для газовой хроматографии серии SGE-Chromatec. Методика поверки» и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверки. Методика распространяется на ранее выпущенные микрошприцы.

Микрошприцы серии SGE-Chromatec являются средством измерения дозируемого объема и предназначены для ввода жидких и газовых проб в испаритель хроматографа.

Допускается выборочная первичная поверка в объеме в соответствии с Приложением Г. Интервал между поверками - один год.

Метрологические характеристики микрошприцев серии SGE-Chromatec указаны в Таблице 1 Приложения А.

1 Операции и средства поверки.

1.1 При проведении поверки должны выполняться операции указанные в Таблице 1.

Таблица 1- Операции поверки

Наименование	Номер пункта документа по поверке	Проведение операций при	
		первичной поверке	периодической поверке
Внешний осмотр	2.1	Да	Да
Опробование	2.2	Да	Да
Проверка герметичности	2.3	Да	Да
Подготовка к поверке	2.4	Да	Да
Определение метрологических характеристик	2.5	Да	Да
Определение относительного СКО случайной составляющей погрешности дозируемого объема	2.5.1	Да	Да
Определение основной относительной погрешности дозируемого объема	2.5.2	Да	Да
Оформление результатов поверки	3	Да	Да

1.2 При проведении поверки должны быть применены следующие средства поверки:

1.2.1 Средства поверки:

- весы типа ВЛ-224В, КТ «специальный» $d=0,1$ мг ;
- весы типа LE 225D, КТ «специальный» $d=0,01$ мг ;
- весы типа CUBIS MSE6.6S-OSE-DM КТ «специальный» $d=0,001$ мг;
- манометр технический типа МТ КТ 2,5 с пределом измерений (1,0-2,5) МПа;
- манометр технический типа МТ КТ 2,5 с пределом измерений (15-25) МПа;
- секундомер КТ 2;
- метеометр типа МЭС-200А, ПГ $\pm 3,0$ % по отн. влажности, ПГ $\pm 0,2$ °С по температуре ПГ $\pm 2,3$ мм.рт.ст. по давлению;
- гири образцовые миллиграммовые II разряда МГО-2-1110-1.

Примечания:

- указанные средства измерений должны быть поверены и иметь действующие свидетельства о поверке или знак поверки.
- допускается применение других средств измерений, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

1.2.2 Вспомогательные устройства и материалы:

1.2.2.1 Устройство для проверки герметичности, которое представляет из себя баллон с сжатым азотом с присоединенным к нему редуктором, на котором находятся манометры, указанные в п. 1.2.1. К выходному штуцеру редуктора присоединен армированный шланг длиной (0,5-1,0) м, выдерживающий давление не менее 1 МПа, к другому концу которого присоединена специальная втулка с каналом для ввода иглы, и прокладкой из специальной резины.

1.2.2.2 Тара для взвешивания измеряемых доз, выполненная из стекла или пластика, должна иметь такую массу, что при введении в нее 10 максимальных доз поверяемого микрошприца ее значение не должно превышать верхний предел измерений используемых весов, а также иметь вместимость не менее 10 максимальных доз поверяемого микрошприца. Тара должна быть оборудована входным отверстием в крышке или пробке диаметром на (5-15) % больше диаметра иглы для ввода измеряемой дозы. Тара для микрошприцев с максимальной вводимой дозой менее 100 мл должна быть заполнена на две трети фильтровальной бумагой или поролоном. Высота тары не должна превышать высоты витрины весов и свободно входить в витрину. Для микрошприцев с максимальной вводимой дозой 100 мл и более допускается применять тару вместимостью (150-200) мл и не заполнять ее фильтровальной бумагой или поролоном.

1.2.2.3 Кювета для проверки герметичности, которая должна иметь вместимость, достаточную для того, чтобы поверяемый микрошприц, подсоединенный к линии азота, мог поместиться в нее с выдвинутым шток-поршнем полностью.

Материалы:

- вода дистиллированная ГОСТ 6709-72;
- фильтровальная бумага ГОСТ 12026-76;
- азот технический ГОСТ 9293-74;
- поролон ТУ 2254-002-200553801-2003.

1.3 Условия поверки

1.3.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия поверки:

- температура окружающей среды (20 ± 2) °С;
- относительная влажность - от 30 до 80 %;
- атмосферное давление - от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.).

Примечание: в процессе поверки допускается изменение температуры не более чем на 1°С.

2 Проведение поверки

2.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре микрошприцев должно быть установлено:

- соответствие комплектности требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- наличие заводского номера;
- отсутствие сколов и повреждений цилиндра;
- отсутствие погнутости иглы и шток - поршня.

2.2 Опробование

2.2.1 Проверка плавности хода поршня

Поршень должен ходить в пределах шкалы плавно, без заеданий.

2.2.2 Проверка возможности взятия и выдачи дозы

Отобрать максимальный объем дистиллированной воды. Расположить конец иглы микрошприца над емкостью с дистиллированной водой ввести поршень до упора. В зависимости от объема взятая доза должна выйти из микрошприца или повиснуть каплей на конце иглы.

2.3 Проверка герметичности

2.3.1 Отобрать максимальный объем дозы шприца: ввести конец иглы в линию азота с давлением $(0,3 + 0,01)$ МПа. Погрузить микрошприц вместе со специальной втулкой в кювету

с дистиллированной водой, выдержать 15 секунд, появление пузырьков газа выходящих из-под штока - поршня не допускается.

2.4 Подготовка к измерениям

2.4.1 Весы, микрошприцы, тара и дистиллированная вода должны быть выдержаны на месте поверки в течение 1 часа, чтобы принять температуру окружающей среды.

2.4.2 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны быть подготовлены в соответствии с эксплуатационной документацией.

2.5 Определение метрологических характеристик

2.5.1 Определение основной относительной погрешности и относительного СКО случайной составляющей погрешности дозируемого объема

2.5.1.1 Измерение дозируемого объема проводится косвенным методом, сначала определяется масса дозы, которая потом переводится в дозируемый объем следующим образом.

Обнулить весы. Поместить тару на чашку весов, дождаться успокоения показаний, нажать кнопку «ТАРА», тару снять и через отверстие в крышке ввести дозу, равную максимальному объёму микрошприца, поставить тару на весы, после успокоения показаний весов записать значение массы дозы $m_{д1}$. Произвести аналогично измерение массы еще четырех доз, равных максимальному объёму микрошприца, записать значения массы доз $m_{д2}$, $m_{д3}$, $m_{д4}$, $m_{д5}$. Вычислить каждое значение объема дозы по формуле:

$$V_i = m_{дi} / \rho \quad (1)$$

где $m_{дi}$ – i -е измеренное значение массы дозы максимального объема микрошприца;

ρ - плотность дистиллированной воды при температуре поверки, (см. Приложение А, таблица 2).

Вычислить среднее арифметическое из пяти вычисленных значений объемов доз микрошприца $V_{ср}$ по формуле:

$$V_{ср} = (\sum_{i=1}^5 V_i) / 5 \quad (2)$$

где V_i – каждое измеренное значение объема дозы максимального объема микрошприца;

За результат измерения максимального дозируемого объема принять вычисленное значение $V_{ср}$.

2.5.1.2 Значение относительного СКО случайной составляющей погрешности дозирования вычислить по формуле :

$$S = \frac{100\%}{V_{ср}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (V_i - V_{ср})^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

где : $V_{ср}$ – измеренное значение среднего максимального дозируемого объема микрошприца;

V_i - i -й результат измерения максимального дозируемого объема микрошприца;

n - число измерений, равное 5.

Полученное значение не должно превышать 1 %.

2.5.2 Определение основной относительной погрешности дозируемого объема

2.5.2.1 Значение основной относительную погрешности дозируемого объема δ вычислить по формуле:

$$\delta = [(V_{\text{cp}} - V_{\text{max}}) / V_{\text{max}}] \cdot 100 \% \quad (4)$$

где : V_{cp} - значение максимального дозируемого объема микрошприца, вычисленное по формуле (2);

V_{max} - максимальное значение дозируемого объема шприца по паспорту ;

Полученное значение основной относительной погрешности дозируемого объема не должно превышать $\pm 5 \%$.

Примечание:

При проведении поверки микрошприцев с максимальным объемом выдаваемой дозы 1 мкл и 10 мкл руководствоваться методом, приведенным в Приложении В.

При проведении поверки рекомендуется заносить полученные данные в таблицу, форма которой приведена в Приложении Б.

Полученные значения S и δ округлять до второго знака после запятой.

3 Оформление результатов поверки

3.1 Положительные результаты первичной поверки оформляют удостоверяющей подписью поверителя и нанесением знака поверки в соответствующем разделе паспорта. При необходимости свидетельство о первичной поверке оформляют согласно п. 3.2 настоящей методики.

3.2 Положительные результаты периодической поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке установленной формы, на обратной стороне которой указывают полученные значения основной относительной погрешности и относительного СКО случайной составляющей погрешности дозируемого объема.

3.3 Протокол по результатам поверки микрошприцев оформляют в произвольной форме, с использованием данных из формы для записи данных (Приложение Б).

3.4 Микрошприцы, не удовлетворяющие требованиям настоящей методики, к выпуску в обращение не допускают и на них оформляют извещение о непригодности с указанием причин непригодности.

Таблица 1 - Метрологические характеристики микрошприцев

№ Исполнения	Наименование микрошприца	Диапазон дозируемого объема	Пределы основной относительной погрешности, %	Относительное СКО случайной составляющей погрешности, %
1	2	3	4	5
01	SGE-Chromatec-01-1 мкл	1 мкл	±5,00	1,00
02	SGE-Chromatec-02-10 мкл	10 мкл	±5,00	1,00
03	SGE-Chromatec-03-100 мкл	100 мкл	±5,00	1,00
04	SGE-Chromatec-04-100 мкл	100 мкл	±5,00	1,00
05	SGE-Chromatec-05-1 мл	1 мл	±5,00	1,00
06	SGE-Chromatec-06-1 мл	1 мл	±5,00	1,00
07	SGE-Chromatec-07-100 мл	100 мл	±5,00	1,00

Таблица 2 - плотность дистиллированной воды в зависимости от температуры (Справочника химика», том 1, Ленинград-Москва, 1966, стр. 547)

Температура воды, t °С	Плотность воды, ρ г/см ³ , (г/мл), (мг/мкл)
15	0,999099
16	0,998943
17	0,998774
18	0,998595
19	0,998405
20	0,998203
21	0,997992
22	0,997770
23	0,997538
24	0,997296
25	0,997044

Таблица 1 - Форма для записи данных при определении значений основной относительной погрешности и относительного СКО случайной составляющей погрешности максимального дозируемого объема микрошприца

№ изм.	Измеренная масса дозы максимального дозируемого объема $m_{дi}$ мг	Плотность дистиллированной воды при температуре поверки, ρ г/мл, мг/мкл	Значение максимального дозируемого объема, V_i соответствующее массе $m_{дi}$ мл, мкл	Результат измерений максимального дозируемого объема, $V_{ср}$ мл, мкл	Значение максимального дозируемого объема поверяемого микрошприца по паспорту, $V_{мш}$ мл, мкл	Значение основной относительной погрешности дозируемого объема, δ %
1	2	3	4	5	6	7
1						
2						
3						
4						
5						
Значение относительного СКО случайной составляющей погрешности дозирования : _____%						

Метод измерения массы выдаваемой дозы микрошприцев путем сравнения с эталонной гирей

Перед измерениями определить СКО применяемых весов: поставить сухую тару на чашку весов. Дождаться успокоения показаний. Обнулить весы. Положить на весы эталонную гирию необходимого класса точности равную по массе значению максимальной выдаваемой дозы данного микрошприца рядом с тарой. Дождаться успокоения показаний. Снять показание с весов M_1 . Снять эталонную гирию. Еще 9 раз произвести нагружение весов данной эталонной гирей аналогично вышесказанному. Записать полученные значения: $M_2, M_3, M_4, M_5, M_6, M_7, M_8, M_9, M_{10}$. Значение СКО весов вычислить по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (M_i - M_{срз})^2}{(n-1)}} \quad (5)$$

где : $M_{срз}$ – среднее значение показаний весов при нагружении эталонной гирей (см. формулу (6));

M_i - i -й результат нагружения весов эталонной гирей;

n - число измерений (в данном случае -10).

$$M_{срз} = \sum_{i=1}^{10} M_i / 10 \quad (6)$$

Полученное значение СКО принять за абсолютную погрешность определения массы дозы.

Масса дозы определяется следующим образом.

Обнулить весы. Поместить тару на чашку весов, дождаться успокоения показаний, обнулить весы. Тару снять. В тару через отверстие в крышке ввести дозу, равную максимальному объёму микрошприца, поставить тару с дозой на весы, после успокоения показаний снять показание - V_1 . Обнулить весы. В эту же тару через отверстие в крышке ввести вторую дозу, равную максимальному объёму микрошприца, поставить тару с дозой на весы, после успокоения показаний снять показание – V_2 . Обнулить весы. Аналогично произвести измерение еще трех доз, равных максимальному объёму микрошприца, снять показания весов – V_3, V_4, V_5 .

Значение массы каждой дозы определять по формуле:

$$m_{дi} = m_{э} + (V_i - M_{срз}) \quad (7)$$

где : $m_{э}$ – условное значение массы эталонной гири из свидетельства о поверке;

V_i - показание весов при взвешивании массы дозы;

$M_{срз}$ - среднее значение показаний весов при нагружении весов эталонной гирей (см. формулу (6));

После вычисления пяти значений массы доз максимального объёма микрошприца $m_{д1}, m_{д2}, m_{д3}, m_{д4}, m_{д5}$, производят вычисления согласно формулам (1), (2), (3) и (4) настоящей методики.

Примечание: значение СКО весов определять каждый раз в день поверки микрошприцев.

Расчет количества выборки микрошприцев из партии при первичной поверке.

Расчет количества выборки микрошприцев из партии при применении численного метода для объединенного контроля двух границ допустимых значений и возможности выборочного контроля (поверки) согласно ГОСТ Р 50779.76-2018:

Пример 1:

Требование к погрешности дозирования выдаваемой дозы микрошприца составляет $\pm 5\%$, для микрошприца номиналом 100 мкл в единицах объема это соответственно составит ± 5 мкл. Производство является устойчивым, а значение погрешности дозирования подчиняется нормальному закону распределения. Из практики проведения поверки микрошприцев установлено, что стандартное отклонение погрешности в пределах партии постоянно, а ее значение, в единицах объема составляет $\sigma = 1,8$ мкл. Применен последовательный план объединенного контроля с уровнем несоответствий, соответствующим риску изготовителя $Q_{PR} = 5,0\%$ и риску потребителя $Q_{CR} = 10,0\%$ для обеих границ допустимых значений (риски изготовителя и потребителя установлены согласно п.п. 3.21 и 3.22 ГОСТ Р 50779.76-2018).

В соответствии с таблицей 4 параметры плана выборочного контроля имеют следующие значения: $h_A = 5,775$; $h_R = 7,894$; $g = 1,463$; $n_t = 98$.

Верхние и нижние приемочные значения A_U и A_L вычисляются по формулам (4) и (5) ГОСТ Р 50779.76-2018:

$$A_U = 7,367 \cdot n_{cum} - 10,395,$$

$$A_L = 2,633 \cdot n_{cum} + 10,395.$$

Верхние и нижние браковочные значения R_U и R_L вычисляются по формулам (6) и (7) ГОСТ Р 50779.76-2018:

$$R_U = 7,367 \cdot n_{cum} + 14,209,$$

$$R_L = 2,633 \cdot n_{cum} - 14,209.$$

Приемочные и браковочные значения, соответствующие кумулятивным объемам выборки $n_{cum} = 1, 2, \dots, 97$, определяют последовательно, подставляя значения n_{cum} в приведенные выше формулы.

Поскольку погрешность дозирования выдаваемой дозы микрошприца определена с точностью до одного десятичного знака после запятой, приемочные и браковочные значения определяют с точностью до второго десятичного знака после запятой (п. 3.7.2 ГОСТ Р 50779.76-2018).

Необходимая информация	Полученное значение
f – коэффициент определяемый по таблице 5(ГОСТ Р 50779.76-2018).....	0,225;
g - угловой коэффициент линий приемки и отклонения.....	1,463;
h_A - свободный член линии приемки.....	5,775;
h_R - свободный член линии отклонения.....	7,984;
n_t – значение усеченного объема выборки.....	98;
σ – известное стандартное отклонение.....	1,8 мкл;
L – нижняя граница допустимых значений.....	95 мкл;
U – верхняя граница допустимых значений.....	105 мкл;
Максимальное стандартное отклонение $\sigma_{max} = (U - L) \cdot f$	2,25 мкл.

Поскольку $\sigma < \sigma_{max}$ возможен выборочный контроль партий микрошприцев. Данные выборочного контроля проводившегося ранее приведены в таблице 1.

Таблица 1 – данные последовательного плана объединенного контроля для двух границ

Кумулятивный объем выборки n_{cum}	Результат контроля x , мкл	Запас качества y	Нижнее браковочное значение R_L	Нижнее приемочное значение A_L	Кумулятивный запас качества γ	Верхнее приемочное значение A_U	Верхнее браковочное значение R_U
1	102,3	7,3	-11,58	12,99	7,3	-2,76 ^a	21,58
2	101,1	6,1	-8,94	15,63	13,4	4,87 ^a	28,94
3	98,9	3,9	-6,31	18,26	17,3	12,51 ^a	36,31
4	102,1	7,1	-3,68	20,89	24,4	20,15 ^a	43,68
5	102,1	7,1	-1,05	23,52	31,5	27,79 ^b	51,05
6	102,2	7,2	1,59	26,16	38,7	35,42 ^b	58,41
7	101,9	6,9	4,22	28,79	45,6	43,06 ^b	65,78
8	102,2	7,2	6,85	31,42	52,8	50,70 ^b	73,15
9	103,5	8,5	9,49	34,06	61,3	58,33 ^b	80,51
10	99,9	4,9	12,12	36,69	66,2	65,97 ^b	87,88

^a Для данного кумулятивного объема выборки приемка невозможна, так как нижнее приемочное значение более верхнего

^b Партия принята

Пример 2:

Требование к погрешности дозирования выдаваемой дозы микрошприца составляет $\pm 5\%$, для микрошприца номиналом 10 мкл в единицах объема это соответственно составит $\pm 0,5$ мкл. Производство является устойчивым, а значение погрешности дозирования подчиняется нормальному закону распределения. Из практики проведения поверки микрошприцев установлено, что стандартное отклонение погрешности в пределах партии постоянно, а ее значение, в единицах объема составляет $\sigma = 0,18$ мкл. Применен последовательный план объединенного контроля с уровнем несоответствий, соответствующим риску изготовителя $Q_{PR} = 5,0\%$ и риску потребителя $Q_{CR} = 10,0\%$ для обеих границ допустимых значений (риски изготовителя и потребителя установлены согласно п.п. 3.21 и 3.22 ГОСТ Р 50779.76-2018).

В соответствии с таблицей 4 параметры плана выборочного контроля имеют следующие значения: $h_A = 5,775$; $h_R = 7,894$; $g = 1,463$; $n_t = 98$.

Верхние и нижние приемочные значения A_U и A_L вычисляют по формулам (4) и (5) ГОСТ Р 50779.76-2018:

$$A_U = 0,737 \cdot n_{cum} - 1,040,$$

$$A_L = 0,264 \cdot n_{cum} + 1,040.$$

Верхние и нижние браковочные значения R_U и R_L вычисляют по формулам (6) и (7) ГОСТ Р 50779.76-2018:

$$R_U = 0,737 \cdot n_{cum} + 1,421,$$

$$R_L = 0,264 \cdot n_{cum} - 1,421.$$

Приемочные и браковочные значения, соответствующие кумулятивным объемам выборки

$n_{cum} = 1, 2, \dots, 97$, определяют последовательно, подставляя значения n_{cum} в приведенные выше формулы.

Поскольку погрешность дозирования выдаваемой дозы микрошприца определена с точностью до двух десятичных знаков после запятой, приемочные и браковочные значения определяют с точностью до третьего десятичного знака после запятой.

Необходимая информация

Полученное значение

f – коэффициент определяемый по таблице 5(ГОСТ Р 50779.76-2018).....	0,225;
g – угловой коэффициент линий приемки и отклонения.....	1,463;
h_A – свободный член линии приемки.....	5,775;
h_R – свободный член линии отклонения.....	7,984;
n_t – значение усеченного объема выборки.....	98;
σ – известное стандартное отклонение.....	0,18 мкл;
L – нижняя граница допустимых значений.....	9,50 мкл;
U – верхняя граница допустимых значений.....	10,50 мкл;
Максимальное стандартное отклонение $\sigma_{max} = (U - L) \cdot f$	0,225 мкл.

Поскольку $\sigma < \sigma_{max}$ возможен выборочный контроль партий микрошприцев. Данные выборочного контроля проводившегося ранее приведены в таблице 2.

Таблица 2 – данные последовательного плана объединенного контроля для двух границ допустимых значений

Кумулятивный объем выборки n_{cum}	Результат контроля x , мкл	Запас качества y	Нижнее браковочное значение R_L	Нижнее приемочное значение A_L	Кумулятивный запас качества y	Верхнее приемочное значение A_U	Верхнее браковочное значение R_U
1	10,12	0,62	-1,157	1,304	0,62	-0,303 ^a	2,158
2	10,22	0,72	-0,893	1,568	1,34	0,434 ^a	28,944
3	10,05	0,55	-0,629	1,832	1,89	1,171 ^a	36,311
4	10,15	0,65	-0,365	2,096	2,54	1,908 ^a	43,678
5	10,11	0,61	-0,101	2,360	3,15	2,645 ^b	51,045
6	10,08	0,58	0,163	2,624	3,73	3,382 ^b	58,412
7	10,14	0,64	0,427	2,888	4,37	4,119 ^b	65,779
8	10,21	0,71	0,691	3,152	5,08	4,856 ^b	73,146
9	10,13	0,63	0,955	3,416	5,71	5,593 ^b	80,513
10	10,21	0,71	1,219	3,680	6,42	6,330 ^b	87,880

^a Для данного кумулятивного объема выборки приемка невозможна, так как нижнее приемочное значение более верхнего

^b Партия принята

На основании данных приведенных в таблице 1 и таблице 2 результатах расчета, принимаем количество поверяемых микрошприцев $n_{cum} = 5$ шт. из партии в количестве $n_t = 98$ шт. При количестве микрошприцев в партии менее 98 шт. количество поверяемых микрошприцев должно быть 5 шт., при количестве микрошприцев в партии более 98 шт., выделяются n партий по 98 шт., из остатка выборка должна составить 5 шт. В партии должны быть микрошприцы одного номинала.