

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ФГУП «ВНИИМС»

по производственной метрологии

Н.В. Иванникова

12 \_\_\_\_\_ 2020 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

Хроматограф ионный Dionex ICS-6000  
Методика поверки  
009-30-20 МП

г. Москва  
2020 г.

Настоящая методика распространяется на хроматограф ионный Dionex ICS-600 с насосным модулем зав.№ 20076091; кондуктометрическим детектором зав.№ 20209595; электрохимическим детектором зав.№ 20289081 (далее – хроматограф) фирмы «Thermo Fisher Scientific Inc., США, и устанавливает методику его 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	При первичной поверке	При периодической поверке
1 Внешний осмотр	7.1	Да	Да
2.2 Проверка идентификационных данных ПО	7.2	Да	Да
2 Опробование	7.3	Да	Да
2.2 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала	7.3.1	Да	Да
3 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала	7.4	Да	Да
4 Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы	7.5	Да	Да
5 Определение предела детектирования	7.6	Да	Нет

## 2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- ГСО 8062-94 водный раствор ионов натрия или ГСО 7820-2000 состава водного раствора нитрат-ионов;
- ГСО 9329-2009 состава раствора бромид-ионов;
- Весы СРА225D-0СЕ ГР № 54391-13;
- Колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 1–2–2–0,5 по ГОСТ 29227 (I)
- Стаканы В–1–50ТС по ГОСТ 25336

– Вода для лабораторного анализа степень чистоты 1 по ГОСТ Р 52501-2005;

2.2 Допускается применение других средств измерений и оборудования с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных.

Все используемые средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке.

### **3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ**

К проведению поверки хроматографа допускаются лица, изучившие эксплуатационные документы на них, имеющие достаточные знания и опыт работы с ними и аттестованные в качестве поверителя органом Государственной метрологической службы.

### **4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

4.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации на прибор.

4.2 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.

### **5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ**

При проведении поверки в лаборатории должны соблюдаться следующие нормальные условия измерений:

температура окружающей среды, ... °С .....20±5

относительная влажность воздуха, ...%, не более .....80

### **6 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ**

6.1 Подготавливают прибор к работе в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации.

6.2 Готовят контрольные растворы в соответствии с Приложением 1. Погрешность приготовления растворов не более ± 5%.

### **7 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ**



## 7.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности требованиям технической документации;
- четкость маркировки;
- исправность механизмов и крепежных деталей.

Не допускаются дефекты, которые могут повлиять на работоспособность прибора.

## 7.2 Проверка идентификационных данных программного обеспечения

После включения хроматографа появляется окно с логотипом ПО, представленное на рис. 1.

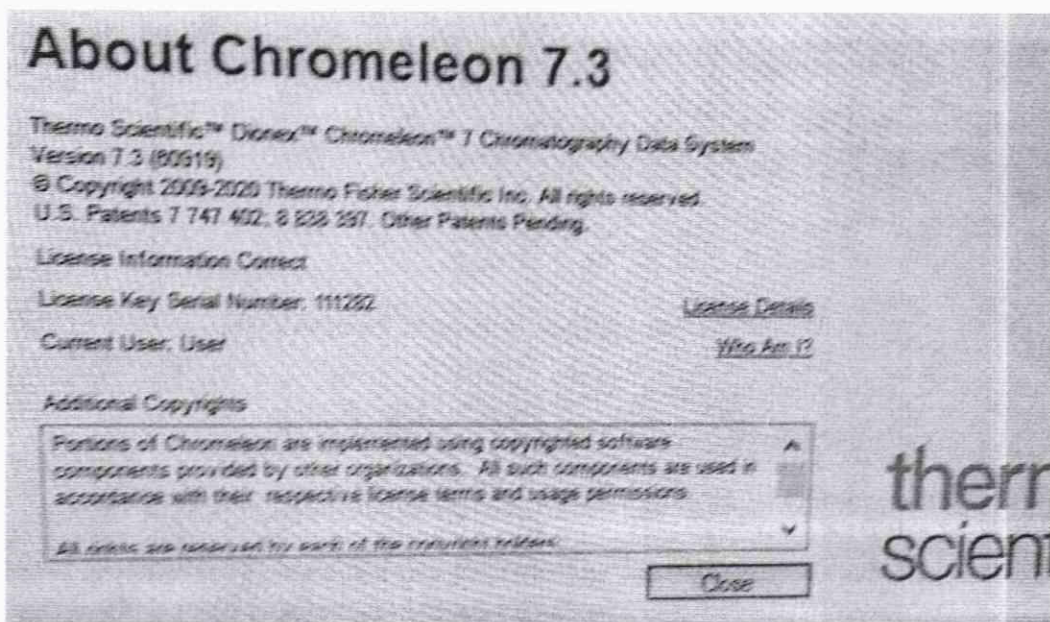


Рисунок 1- Окно с названием ПО

Идентификационные данные ПО (наименование и номер версии ПО, Рис.2) располагаются в папке-Рис. 2

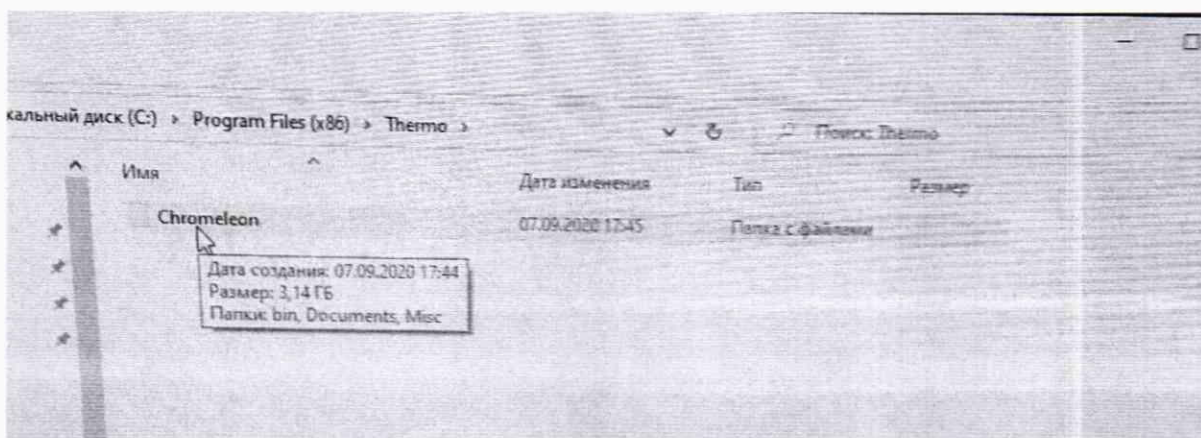


Рисунок 2 – Папка с программой

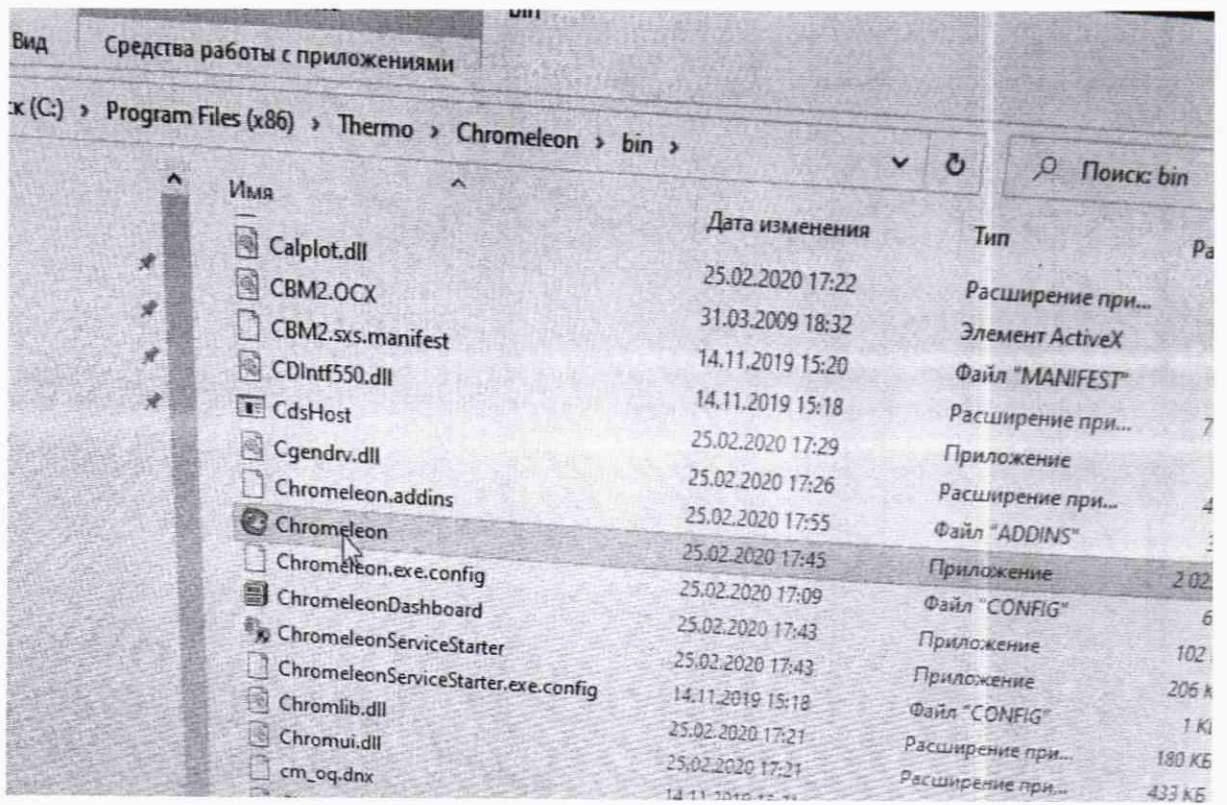


Рисунок 3-файл для расчета контрольной суммы.

Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого файла **Chromeleon.exe**) вычисляется по алгоритму CRC32 с помощью предустановленной программы по расчету контрольной суммы.

Совпадение идентификационных данных запущенного ПО с данными, приведенными в таблице 3 является положительным результатом проверки идентификационных данных ПО.

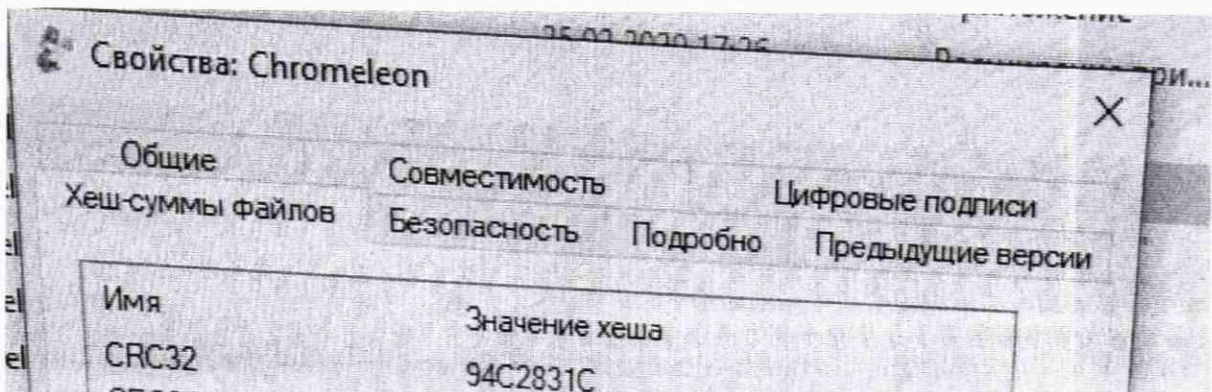


Рис. 2. Идентификационные данные ПО

Таблица 4

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	Chromeleon
Номер версии (идентификационный номер) ПО	7.3
Цифровой идентификатор ПО	94C2831C
Алгоритм вычисления идентификатора ПО	CRC32



### 7.3 Опробование

7.3.1 Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала определяют при условиях, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Элюент	Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин	Детектор	Сменный электрод
Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический	-
50 ммоль/дм <sup>3</sup> NaOH	0,25	Электрохимический	Серебрянный

Для сбора данных используют OQ/PQ шаблоны ПО Chromeleon или используют процедуры автоматизации отчета по Приложению 2.

Опробование производят при условиях, указанных в таблице 2, в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

Для имитации рабочего давления хроматографа между насосом и инжектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,075 мм длиной не более 1 м.

Измерения проводят при отключенной колонке. Вместо колонки между инжектором и детектором устанавливают капилляр с внутренним диаметром 0,25 мм длиной не менее 6 м.

Для электрохимических детекторов: устанавливают серебрянный электрод, режим волны - silver, bromе-, scn-, alkaline (рН, Ag/AgCl референсный электрод).

После выхода хроматографа на режим записывают в течение часа нулевой сигнал детектора. Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала ( $\Delta x$ ) принимают равным максимальному значению амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с. Значения дрейфа нулевого сигнала принимают равным смещению нулевого сигнала в течение 1 часа.

Значения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не должны превышать, значений из таблицы 3

Таблица 3.

Детектор	Характеристика
Кондуктометрический	$3 \cdot 10^{-9}$ См
Электрохимический	$2 \cdot 10^{-10}$ Кл

Значения дрейфа нулевого сигнала не должны превышать значений из таблицы 4:

Таблица 4

Детектор	Характеристика
Кондуктометрический	$3 \cdot 10^{-8}$ См/ч
Электрохимический	$6 \cdot 10^{-9}$ Кл/ч

7.4. Определение относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала.

Измерения проводят после процедур опробования и выхода хроматографа на режим. Условия выполнения измерений должны соответствовать п.5.

7.4.1 Контрольный раствор (табл.5.) вводят в хроматограф не менее 10 раз, измеряют значения выходного сигнала (времени удерживания и площади пика) вычисляют среднее арифметическое значение выходного сигнала ( $\bar{X}$ ).

Таблица 5

Контрольный раствор	Массовая концентрация компонента, мг/дм <sup>3</sup>	Объем пробы, мм <sup>3</sup>	Элюент	Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин	Детектор
Раствор нитрат-ионов или раствор натрий-ионов	10,0	10	Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический
Раствор бромид-ионов	10,0	10	50 ммоль/дм <sup>3</sup> NaOH	0,25	Электрохимический

7.4.2 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  $X_i$  –  $i$ -ое значение параметра выходного сигнала (площади пика, времени удерживания).

Значения предела допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа по времени удерживания и по площади пика не должны превышать значений из таблицы 6.

Таблица 6

Характеристика	Значение
СКО выходного сигнала, %: по времени удерживания	1,5
по площади пика	3,0

7.5 Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала за 4 часа непрерывной работы, детекторов.

Оставляют хроматограф в рабочем состоянии на 4 часа, после чего повторяют измерения согласно п. 7.4.1.

Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала за 4 часа работы не должно превышать 3,0 % по площади пика.

7.6 Определение предела детектирования.

Измерения контрольного раствора производят в соответствии с табл. 7.

Таблица 7

Контрольный раствор	Массовая концентрация компонента, мг/дм <sup>3</sup>	Объем пробы, мм <sup>3</sup>	Элюент	Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин	Детектор
Раствор нитрат-ионов или раствор натрий-ионов	0,01	10	Деионизованная вода	1,0	Кондуктометрический
Раствор бромид-ионов	0,01	10	50 ммоль/дм <sup>3</sup> NaOH	0,25	Электрохимический

Предел детектирования рассчитывается по формуле (2):

$$m_{\min} = \frac{3\Delta X C_1 V}{1000h_1} \quad (2)$$

где

$m_{\min}$  – предел детектирования, г/см<sup>3</sup>

$\Delta X$  – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала в ед шкалы,

$C_1$  – концентрация соответствующей контрольной смеси, мг/см<sup>3</sup>

$V$  – объем петли в см<sup>3</sup>

$h_1$  – высота пика анализируемого компонента в ед. шкалы

Значения предела допускаемого относительного изменения выходного сигнала хроматографа по времени удерживания и по площади пика не должны превышать значений из таблицы 8.

Таблица 8

Характеристика	Значение
Предел детектирования по натрий-иону, по нитрат-иону, по бромид-иону, г/см <sup>3</sup> , не более:	$1 \cdot 10^{-8}$

## 8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

8.1 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства по форме, установленной приказом Минпромторга РФ № 1815 от 02.07.2015.

8.2 Хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящих рекомендаций, к эксплуатации не допускается. Хроматограф изымают из обращения. Свидетельство о поверке изымают и выдают извещение о непригодности.

8.3 После ремонта хроматограф подвергают поверке.

8.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке.

Начальник лаборатории 009 ФГУП «ВНИИМС»



Е.В. Кулябина



## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА

Методика предназначена для приготовления контрольных водных растворов нитрат-иона, натрий-иона, бромид-ионов.

## 1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

1.1 ГСО 7793-2000 состава раствора нитрат-ионов или ГСО 7775-2000 состава натрия;

1.2 ГСО 9329-2009 состава раствора бромид-ионов;

1.3 Весы СРА225D-0СЕ ГР № 54391-13;

1.4 Колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74;

1.5 Пипетки градуированные 1–2–2–0,5 по ГОСТ 29227 (I);

1.6 Стаканы В–1–50ТС по ГОСТ 25336;

1.7 Вода для лабораторного анализа степень чистоты 1 по ГОСТ Р 52501-2005.

## 2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

2.1 Приготовление раствора нитрат-ионов с массовой концентрацией  $10 \text{ мг/дм}^3$

$1 \text{ см}^3$  раствора ГСО с массовой концентрацией нитрат-ионов  $1 \text{ мг/дм}^3$  пипеткой, вместимостью  $1 \text{ см}^3$  вносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации нитрат-ионов в растворе не более 1,2%.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрического детектора.

2.2 Приготовление раствора натрий-ионов с массовой концентрацией  $10 \text{ мг/дм}^3$

$1 \text{ см}^3$  раствора с массовой концентрацией натрий-ионов  $1 \text{ мг/дм}^3$  пипеткой, вместимостью  $1 \text{ см}^3$  вносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации натрий-ионов в растворе не более 1,2%.

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик кондуктометрического детектора в отсутствие ГСО нитрат-иона.

2.4 Приготовление контрольного раствора с массовой концентрацией бромид-ионов  $10 \text{ мг/дм}^3$

$1,0 \text{ см}^3$  СО раствора бромид-ионов пипеткой вместимостью  $1 \text{ см}^3$  переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

Относительная погрешность приготовления контрольного раствора  $\pm 1,5\%$ .

Контрольный раствор используют для определения метрологических характеристик электрохимического детектора.

2.5 Приготовление растворов нитрат-ионов, натрий-ионов и бромид-ионов для определения предела обнаружения с концентрацией  $0,01 \text{ мг/дм}^3$

Для приготовления растворов для определения предела обнаружения  $0,1 \text{ см}^3$  соответствующего раствора (нитрат-, натрий- или бромид-ионов) помещают в колбу на  $100 \text{ см}^3$  и доводят содержимое колбы до метки деионизированной водой.

## ПРИМЕР ОБРАБОТКИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПО CHROMELEON

Данное приложение предназначено для упрощения и автоматизации процедуры расчета метрологических характеристик.

**- для расчета шума и дрейфа:**

1 Для сбора данных для расчета шума и дрейфа создают последовательность (sequence) с одной пробой в списке образцов. Хроматографирование производят без инъекции, для этого в программе Chromelon в последовательности устанавливают тип образца Blank (Бланк). В программе (pgm) устанавливают соответствующую скорость потока элюента и длительность сбора данных сигнала детектора – 60 мин, прочие установки соответствующего детектора по таблице 3.

2. Запускают последовательность

2. После окончания работы последовательности, двойным кликом по хроматограмме, по которой ведется расчет шума и дрейфа, открывается отчет. Выбирают вкладку Summary и добавляют новую колонку, нажав правую кнопку мыши (рис 1).



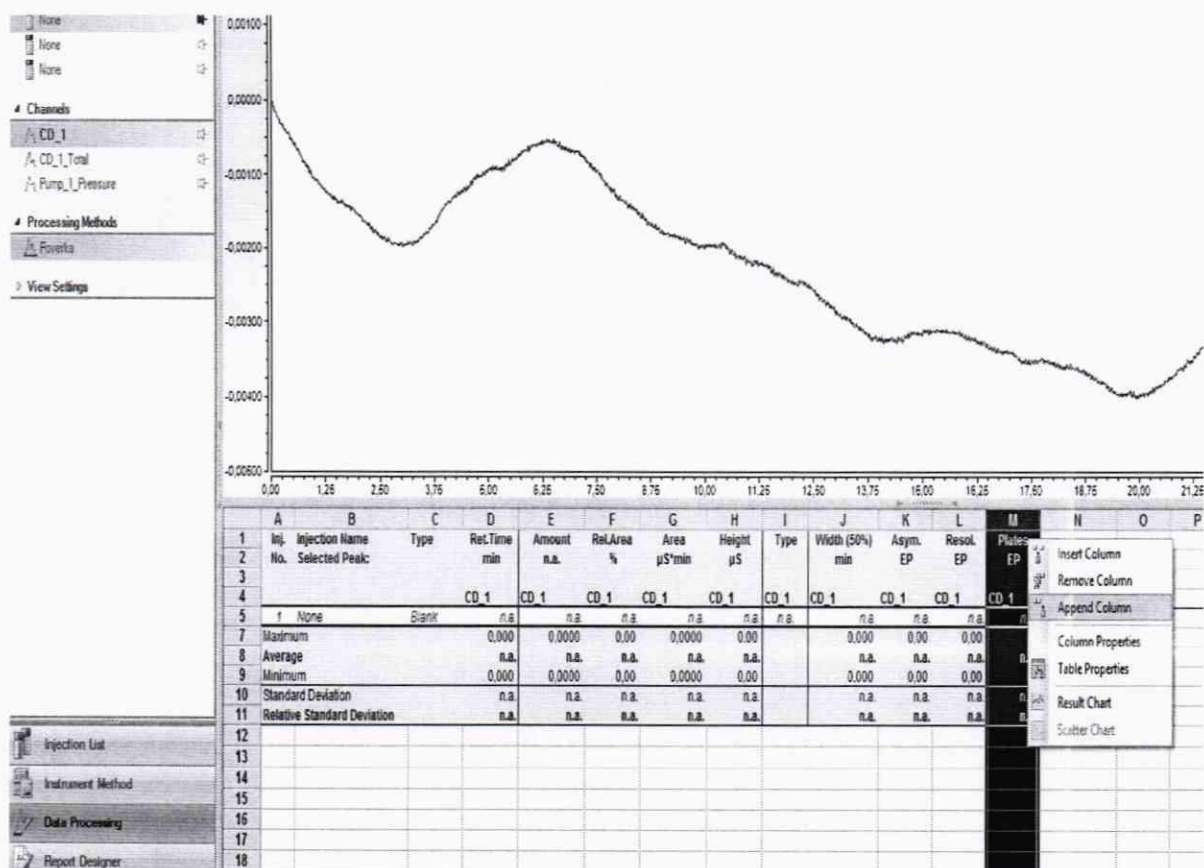


Рис. 1 Окно Summary

2.1 Добавляют характеристики для расчета дрейфа согласно рис. 2.



Для получения результата модуль значения дрейфа в данном случае  $\mu\text{S}/\text{мин}$  переводят в  $\mu\text{S}/\text{час}$  (умножив на 60). Для других детекторов значения сигнала приводят в единицах, указанных в методике поверки. Значение шума выражают в единицах, указанных в МП для соответствующего детектора. При расчете шума для предела детектирования берут значения в тех единицах, в которых определяют высоту пика контрольного вещества.

Полученные данные можно распечатать или сохранить в формате Excel.

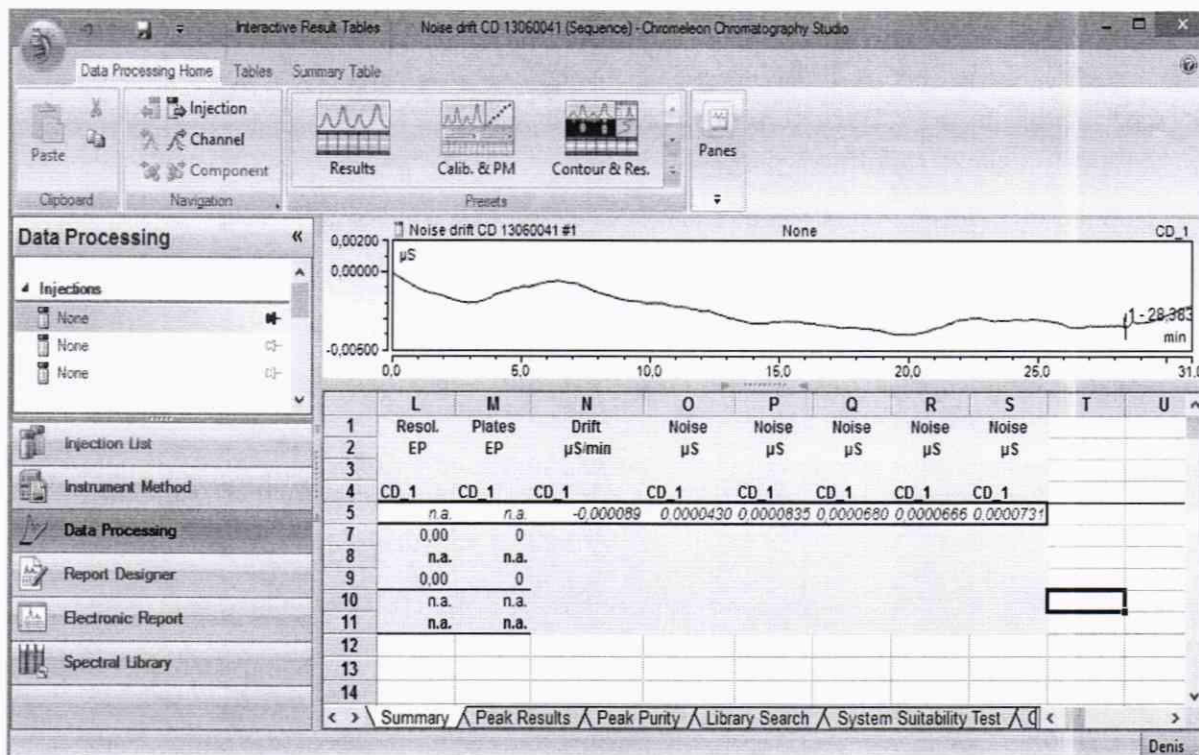


Рис. 4 Пример расчета значений дрейфа и шума

- для расчета относительного СКО выходного сигнала:

1 Для сбора данных для расчета СКО выходного сигнала создают последовательность (sequence) с не менее 10-ю пробами в списке образцов. В последовательности устанавливают тип образца unknown (неизвестная проба). В программе (pgm) устанавливают соответствующую скорость потока элюента, длительность сбора данных сигнала детектора – обычно 3 мин, прочие установки соответствующего детектора по таблице 3.

2. Запускают последовательность

3. После окончания работы последовательности, сочетанием клавиш Ctrl и левой клавишей мыши выделяют хроматограммы, по которым ведется расчет СКО, нажимаем правую клавишу мыши, открывается меню, выбираем Compare (сравнить), канал детектора (например, CD\_1). Открывается отчет. Выбираем вкладку Summary.

4. Полученные данные можно распечатать или сохранить в формате Excel.