

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"**



Н.В. Иванникова

"18" июня 2020 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

**Хроматограф жидкостный
Agilent 1260 Infinity
с рефрактометрическим детектором RID
Методика поверки**

МП 205-12-2020

**г. Москва
2020 г.**

Настоящая методика поверки распространяется на хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором RID, зав № DEAA 602731, изготавливаемый фирмой "Agilent Technologies", США, и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – один год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	6.1	да	да
2 Опробование	6.2	да	да
3 Проверка идентификационных данных ПО	6.3	да	да
4 Определение метрологических характеристик	6.4		
- определение уровня флуктуационных шумов (постоянная времени 2 с) и дрейфа нулевого сигнала	6.4.1	да	да ¹⁾
- определение предела детектирования по глюкозе	6.4.2	да	да ¹⁾
- определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала	6.4.3	да	да ¹⁾
- определение относительного изменения выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы	6.4.4	да	да ¹⁾
- определение показателей точности результатов измерений	6.4.5	нет	да ²⁾

Примечания:

¹⁾ При отсутствии нормативной документации на методику измерений, утвержденной в установленном порядке по ГОСТ Р 8.563-09.

²⁾ При наличии нормативной документации на методику измерений.

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

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- весы с наибольшим пределом взвешивания 210 г, с пределами абсолютной погрешности взвешивания $\pm 0,2$ мг по ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74;
- секундомер 2-кнопочный, 2 разряда, диапазон измерений от 0 до 60 мин.
- глюкоза по ГОСТ 975-88.

- термогигрометр электронный, диапазон измерений относительной влажности от 10 % до 100 %; с пределами абсолютной погрешности измерений не более $\pm 3,0$ %; диапазон измерений температуры от $+10$ °С до $+40$ °С; с пределами абсолютной погрешности измерений не более $\pm 0,5$ °С.

- барометр-анероид М-110.

2.2 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.

2.3 Все средства измерений, используемые при поверке, должны иметь свидетельства о поверке, ГСО - паспорта.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С	от 15 до 25
- атмосферное давление, кПа	от 84,0 до 106,7
- относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80
- напряжение питания, В	220^{+22}_{-33}
- частота напряжения питания, Гц	50 ± 1

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу хроматографа, должны отсутствовать.

4 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

4.1 Подготовку хроматографа к поверке выполняют в соответствии с Руководством по эксплуатации.

4.2 Перед проведением поверки готовят контрольные растворы глюкозы по методике, указанной в приложении А.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в Руководстве по эксплуатации хроматографа жидкостного Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором RID.

5.2 К проведению поверки допускаются лица, имеющие опыт работы с жидкостными хроматографами, изучившие НД по их эксплуатации и методику поверки, имеющие техническое образование и навыки работы с прибором, имеющие удостоверение поверителя.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие комплектности хроматографа паспортным данным;
- четкость маркировки, включая наличие на хроматографе обозначения (наименования) и заводского номера;

– отсутствие внешних повреждений и дефектов, влияющих на работоспособность хроматографа.

Хроматограф считают выдержавшими внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

6.2 Опробование

При опробовании хроматографа необходимо проделать следующие операции:

- включить питание прибора;
- осуществить прогрев прибора в соответствии с техническим описанием на прибор;
- установить поток 1 мл/мин и проверить отсутствие течей подвижной фазы в местах соединений;
- удостовериться в стабильности давления подвижной фазы на входе в колонку при скорости потока 1 мл/мин.

Хроматограф допускается к дальнейшей поверке, если результаты тестирования положительные.

6.3 Проверка идентификационных данных ПО

Запускают ПО, открывают вкладку HELP INFO и считывают идентификационные данные ПО.

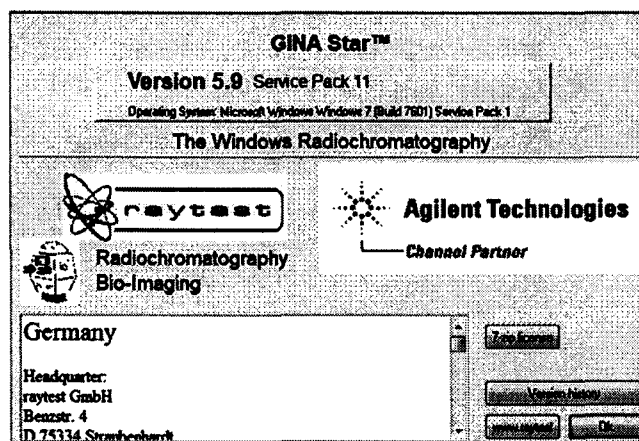


Рисунок 1- Окно с идентификационными данными ПО

Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если идентификационные данные соответствуют указанным в таблице 2.

Таблица 2 - Идентификационные данные программного обеспечения

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Наименования программного обеспечения	GINA Star
Идентификационное наименование ПО	gina nt.exe
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 5.9 Service Pack 11
Цифровой идентификатор ПО	-
Алгоритм вычисления	-

6.4 Определение метрологических характеристик

6.4.1 Определение уровня флуктуационных шумов (постоянная времени 2 с) и дрейфа нулевого сигнала.

Определение производят при условиях, указанных в таблице 3, в помещении при закрытой двери и при выключенном кондиционере.

Таблица 3

Колонка	стальной или полиэтиленовый капилляр (сталь марки 316 или материал РЕЕК) длиной 30-50 см и внутренним диаметром (0,1-0,3) мм
Элюент (Mobile Phase)	дистиллированная вода
Расход элюента (Flow Rate)	1 см ³ /мин
Объем дозирования пробы (Injection Volume)	0,02 см ³
Температура колонки (Temperature Column)	80 °С
Температура ячейки детектора (Temperature Cell)	30 °С

При определении уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала хроматографическую колонку заменяют на стальной или полиэтиленовый капилляр (сталь марки 316 или материал РЕЕК) длиной 30-50 см и внутренним диаметром (0,1-0,3) мм.

Установить следующие параметры хроматографа:

Нулевой сигнал регистрируется на самом чувствительном диапазоне в течение 1 часа.

Дрейф рассчитывают как максимальное значение одностороннего смещения нулевой линии в течение 1 часа и выражают в ед.рефр./ч.

За уровень флуктуационных шумов принимают максимальную амплитуду повторяющихся колебаний нулевого сигнала с периодом не более 20 с при непрерывной записи в течение 15 мин.

Прибор считается выдержавшим поверку, если полученные значения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала не превышают значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4

Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, ед.рефр	Дрейф нулевого сигнала, ед.рефр./ч	Предел детектирования по глюкозе, г/см ³
1·10 ⁻⁸	6·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁶

6.4.2 Определение предела детектирования по глюкозе.

Предел детектирования определяют при условиях, указанных в НД на хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором RID. Объем вводимой пробы контрольного раствора глюкозы 0,02 см³. Скорость потока элюента 1 см³/мин.

В хроматограф вводят пробу контрольного вещества, определяют высоту (h) и ширину пика на половине его высоты ($\mu_{0,5}$) или площадь пика (S).

Предел детектирования рассчитывают по формуле (1)

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

где G – масса глюкозы, г; $G = C \cdot v$ (C – массовая концентрация глюкозы, г/дм³, v – объем пробы, дм³);

V – скорость потока элюента, см³/мин;

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

Δx – уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, определенный по п.6.4.1, ед.рефр.;

h – значение высоты пика контрольного вещества, ед.рефр.;

S – значение площади пика контрольного вещества, ед.рефр.·с.

Прибор считается выдержавшим поверку, если полученные значения предела детектирования по глюкозе не превышают значений, приведенных в таблице 3.

6.4.3. Определение относительного среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала в изократическом режиме.

Измерения проводят после выхода хроматографа на режим. Элюент, колонку и типовое вещество выбирают в соответствии с НД на хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity и рефрактометрический детектор RID.

Контрольный раствор вводят в хроматограф не менее 6 раз, измеряют значения выходного сигнала X_i (площади пика, высоты пика и времени удерживания) и вычисляют их среднее арифметическое значение \bar{X} .

Относительное СКО выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания) σ вычисляют по формуле (2)

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

где \bar{X} – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания);

X_i – значение параметра выходного сигнала (площади пика, высоты пика и времени удерживания);

n – число измерений.

Полученные значения относительного СКО выходного сигнала (σ) хроматографа не должны превышать значений, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %		Пределы допускаемого относительного изменения выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы, %
площади, высоты пика	времени удерживания	площади пика
4	1	±6

6.4.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы

Проводят операции, описанные в разделе 6.4.3. Через 6 часов непрерывной работы повторяют измерения. Относительное изменение выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы хроматографа рассчитывают по формуле (3)

$$\delta = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (3)$$

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

\bar{X}_t – среднее арифметическое значение параметра выходного сигнала (площади пика), полученное через 6 часов непрерывной работы.

Полученные значения относительного изменения выходного сигнала за 6 часов непрерывной работы хроматографа не должны превышать значений, приведенных в таблице 5.

6.4.5 При проведении периодической поверки хроматографов, эксплуатируемых по НД на методики, отвечающим 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 По результатам поверки хроматографа оформляют протокол произвольной формы (рекомендуемая форма протокола приведена в приложении Б).

7.2 Положительные результаты поверки хроматографа оформляют выдачей свидетельства в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

7.3 Знак поверки наносится на боковую поверхность хроматографа.

7.4 На хроматограф, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, 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 Минпромторга России № 1815 от 02.07.2015 г.).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГУП "ВНИИМС", к.х.н.



О.И. Рутенберг

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОГО РАСТВОРА ГЛЮКОЗЫ

А.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ

А.1.1 Весы с наибольшим пределом взвешивания 210 г, с пределами абсолютной погрешности взвешивания $\pm 0,2$ мг по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

А.1.2 Колбы мерные наливные 2–100–2 по ГОСТ 1770-74.

А.1.3 Глюкоза по ГОСТ 975-88.

А.1.4 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

А.2 ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

А.2.1 Приготовление контрольного раствора глюкозы с массовой концентрацией 90 мг/дм^3

Навеску ($9,0 \pm 0,2$) мг глюкозы помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Погрешность приготовления раствора $\pm 2,2 \%$.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ
(рекомендуемый)
Хроматограф жидкостный _____

Зав. № _____

Принадлежит _____

ИНН владельца _____

Дата выпуска _____

Дата поверки _____

Условия поверки:

температура окружающего воздуха _____ °С;

атмосферное давление _____ кПа;

относительная влажность _____ %.

Документ, по которому проведена поверка _____

Средства поверки _____

Результаты внешнего осмотра и опробования _____

Результаты проверки соответствия ПО _____

Определение уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала

Допускаемое значение дрейфа нулевого сигнала, не более

Результат определения значения дрейфа нулевого сигнала

Допускаемое значение уровня флуктуационных шумов, не более

Результат определения уровня флуктуационных шумов

Определение предела детектирования

Допускаемое значение предела детектирования, не более	Результат определения предела детектирования

Исходные данные для расчета предела детектирования:

Значение шума (размах шумовой полосы): _____

Среднее значение площади пика (S): _____

Масса контрольного вещества (G) _____

V - скорость потока (расход) элюента, см³/с _____

Определение относительного СКО выходного сигнала (S_r) и относительного изменения выходного сигнала (δ) за 6 часов непрерывной работы.

Серия измерений °1		
№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		
6.		

Серия измерений Л1		
Г°2		
№ измерения	Время удерживания (t)	Площадь пика (S)
1.		
2.		

Результаты определения относительного СКО выходного сигнала (по площади пика)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты определения относительного СКО выходного сигнала (по времени удерживания)

Допускаемое значение (S_r), %, не более	Результат определения значения (S_r), %

Результаты определения относительного изменения выходного сигнала (δ) по площади пика

Допускаемое значение (δ), %, не более	Результат определения значения (δ), %

Поверитель: _____ (ФИО) _____ подпись _____ дата _____ .