

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

М.П.

" 30 "

11

2018 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

**ЯМР- спектрометры Q.One Instruments Quantum,
модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-242-2277-2018

Заместитель руководителя отдела
Государственных эталонов в области
физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»"

_____ А.В. Колобова

Ведущий инженер
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____ Т.М. Эннанова

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика распространяется на ЯМР- спектрометры Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III (далее – ЯМР-спектрометры Quantum), изготавливаемые Wuhan Zhongke Nuijin Magnetic Resonance Technology Company Co. Ltd., КНР. ЯМР-спектрометры Quantum подлежат первичной поверке до ввода в эксплуатацию и после ремонта и периодической поверке в процессе эксплуатации. Интервал между поверками – 1 год.

2. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1- Операции поверки

Наименование операций	Номер пункта настоящей методики	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
Внешний осмотр.	7.1	да	да
Опробование	7.2	да	да
Подтверждение соответствия ПО	7.3	да	да
Определение метрологических характеристик.	7.4	да	да
Определение отношения сигнал/шум на ядрах ^1H	7.4.1	да	да
Определение разрешения на ядрах ^1H (ширина сигнала линии хлороформа)	7.4.2	да	да
Определение абсолютного СКО спектральной частоты выходного сигнала ЯМР - спектрометра	7.4.3	да	да

2.2. Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

2.3. Не возможно проведение поверки отдельных измерительных каналов и (или) отдельных автономных блоков из состава средства измерений для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

3. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

3.1. При проведении поверки должны быть применены следующие основные средства поверки:

- ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа (молярная доля хлороформа не менее 99,7 %; границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\text{CO} \pm 0,02$ % при доверительной вероятности 0,95).

3.2 При приготовлении контрольных растворов применяют следующие вспомогательные средства:

- стаканы типа Н-1 ТХС вместимостью не менее 10 см³ по ГОСТ 25336-82;
- пипетки мерные 1-го класса точности вместимостью не более 1 см³ по ГОСТ 29227-91;
- ацетон D-6 (дейтероацетон), массовая доля основного вещества не менее 99,7 %, атомная доля дейтерия не менее 99,5 %;
- гелий газообразный, молярная доля компонента не менее 99,99 %;

- ЯМР ампула должна иметь внешний диаметр $(4,9635 \pm 0,0065)$ мм, внутренний диаметр $(4,2065 \pm 0,0065)$ мм, толщина стенки 0,38 мм; концентричность не более 0,13 мм, изгиб не более 0,06 мм (535-PP-8 5 мм Thin Wall Precision NMR Sample Tube 8" L, 600 МГц).

3.3 При контроле требований раздела 5 настоящей методики поверки применяют следующие средства:

- барометр-анероид М-110, № в Федеральном информационном фонде 3745-73; диапазон измерений не уже чем от 630 до 804 мм. рт. столба, (от 84 до 107 кПа) абсолютная погрешность $\pm 2,5$ мм. рт. столба;
- термогигрометр электронный CENTER, № в Федеральном информационном фонде 22129-09; диапазон измерений относительной влажности от 10 до 100 %; абсолютная погрешность не более 3,0 %; диапазон измерений температуры от +10 до +40 °С; абсолютная погрешность не более 0,5 °С.

3.4 Средства измерений и стандартные образцы могут быть заменены аналогичными, обеспечивающими требуемую точность и пределы измерений, а вспомогательное оборудование, химические реактивы и материалы – обладающими аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3.5. Все средства поверки должны иметь действующие свидетельства о поверке, а стандартные образцы, - действующие паспорта.

4. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ И ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в руководстве по эксплуатации на ЯМР- спектрометры Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III.

4.2. К проведению поверки допускаются лица, изучившие руководство по эксплуатации ЯМР- спектрометров Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III и методику поверки МП-242-2277-2018.

4.4. При проведении работ по подготовке образцов следует руководствоваться правилами и нормами, регламентированными инструкциями по безопасности труда, действующими на предприятии, для лабораторий, в которых установлены и работают ЯМР-спектрометры.

4.5. Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего ЯМР-спектрометр, или сервис-инженера (под контролем поверителя).

5. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

5.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- | | |
|--|-------------------|
| - температура окружающей среды, °С | от +17 до +24; |
| - атмосферное давление, кПа | от 84,0 до 106,7; |
| - относительная влажность при температуре +25 °С, % не более | 80 |

6. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

6.1. Подготовку ЯМР-спектрометр Quantum к поверке, включение соединительных устройств, выполнение операций при проведении контрольных измерений осуществляют в соответствии с правилами эксплуатации, изложенными в руководстве по эксплуатации ЯМР- спектрометров Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III.

6.2. ЯМР-спектрометры Quantum в процессе эксплуатации постоянно подключены к сети электропитания, поэтому время выхода на рабочий режим соответствует времени включения персонального компьютера и загрузки ПО SpinStudioJ.

6.3. Для проведения измерений по пункту 7.4 настоящей методики поверки применяют ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа, указанный в п. 3.1 настоящей МП. Методика приготовления контрольного образца методом разбавления приведена в приложении А к методике поверки.

7. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

7.1 Внешний осмотр.

7.1.1. При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- наличие маркировки, подтверждающей тип и идентифицирующей ЯМР-спектрометр Quantum;
- отсутствие на наружных поверхностях ЯМР-спектрометра Quantum повреждений и дефектов, влияющих на его работоспособность;
- отсутствие ослаблений элементов конструкции, чистоту разъемов;
- надежность крепления соединительных элементов, кабелей.

7.1.2. ЯМР-спектрометр Quantum считается прошедшим поверку по п. 7.1, если корпуса всех блоков, внешние элементы, органы управления не повреждены, отсутствуют механические повреждения и ослабления элементов конструкции.

7.2 Опробование.

Опробование ЯМР-спектрометра Quantum заключается в его включении в соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР- спектрометров Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III руководством с приложением № 3 (Руководство пользователя ПО SpinStudioJ) и загрузке ПО SpinStudioJ.

Результаты опробования считаются удовлетворительными, если на внешнем мониторе после загрузки ПО SpinStudioJ не появляется сообщений об ошибках.

7.3 Подтверждение соответствия ПО

7.3.1. Определение наименования программного обеспечения и номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

После запуска программы SpinStudioJ в верхней строке главного меню написано идентификационное название программы. Вызвать меню справки, нажав "Help", перейти в подменю "About" (о программе). В всплывающем окне приведены наименование программного обеспечения и номер версии ПО. Копия примера окна идентификации приведена на рисунке 1.

7.3.2. Определение цифрового идентификатора программного обеспечения SpinStudioJ.

Для проверки цифрового идентификатора необходимо запустить Командную строку Windows. В окне Командной строки выполнить команду "*certutil -hashfile C:\SpinStudioJ.exe MD5*" и нажать «Enter» (по методу расчета MD5). Рассчитанное значение будет выведено на экран. Цифровой идентификатор должен соответствовать указанному в технической документации наверяемый прибор, предоставленной авторизованным фирмой-производителем инженером, для версии программного обеспечения, установленного на поверяемом ЯМР-спектрометре. Копия примера окна идентификации приведена на рисунке 2.

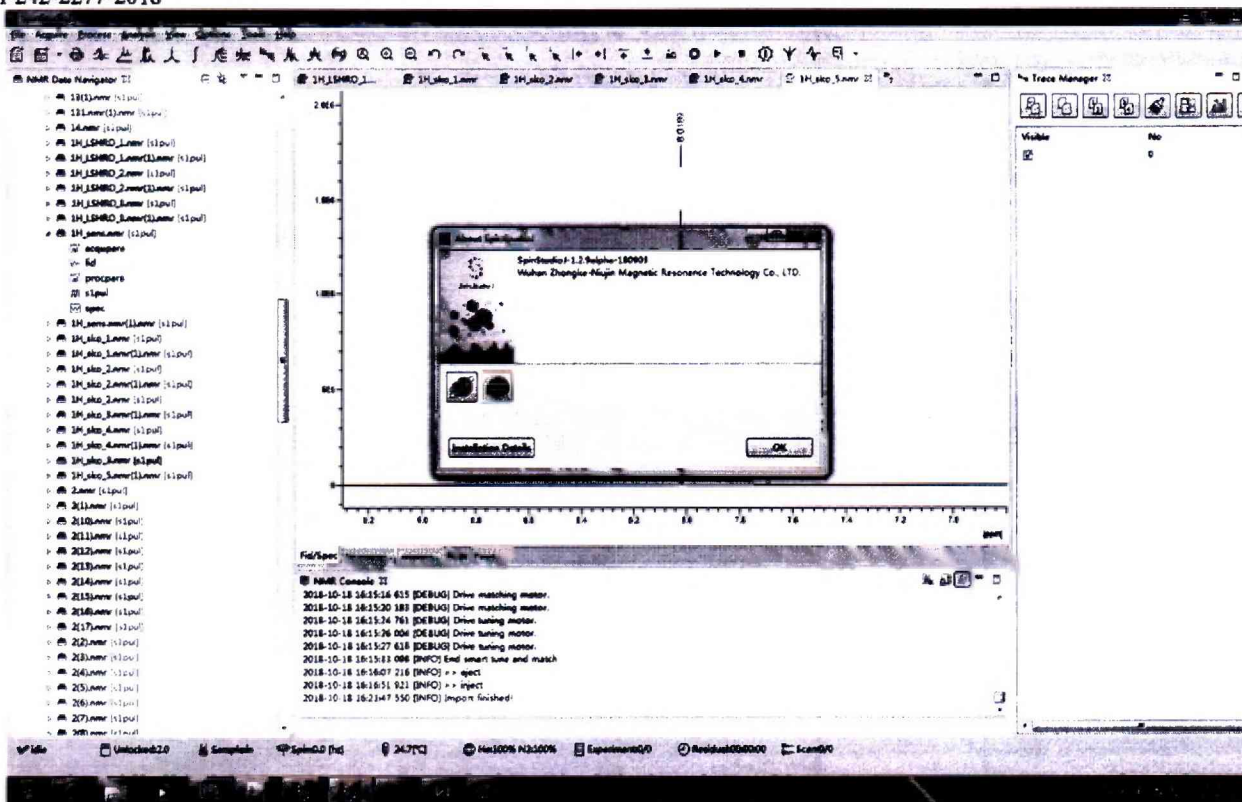


Рисунок 1. Окно с идентификационным названием и номером версии ПО SpinStudioJ.

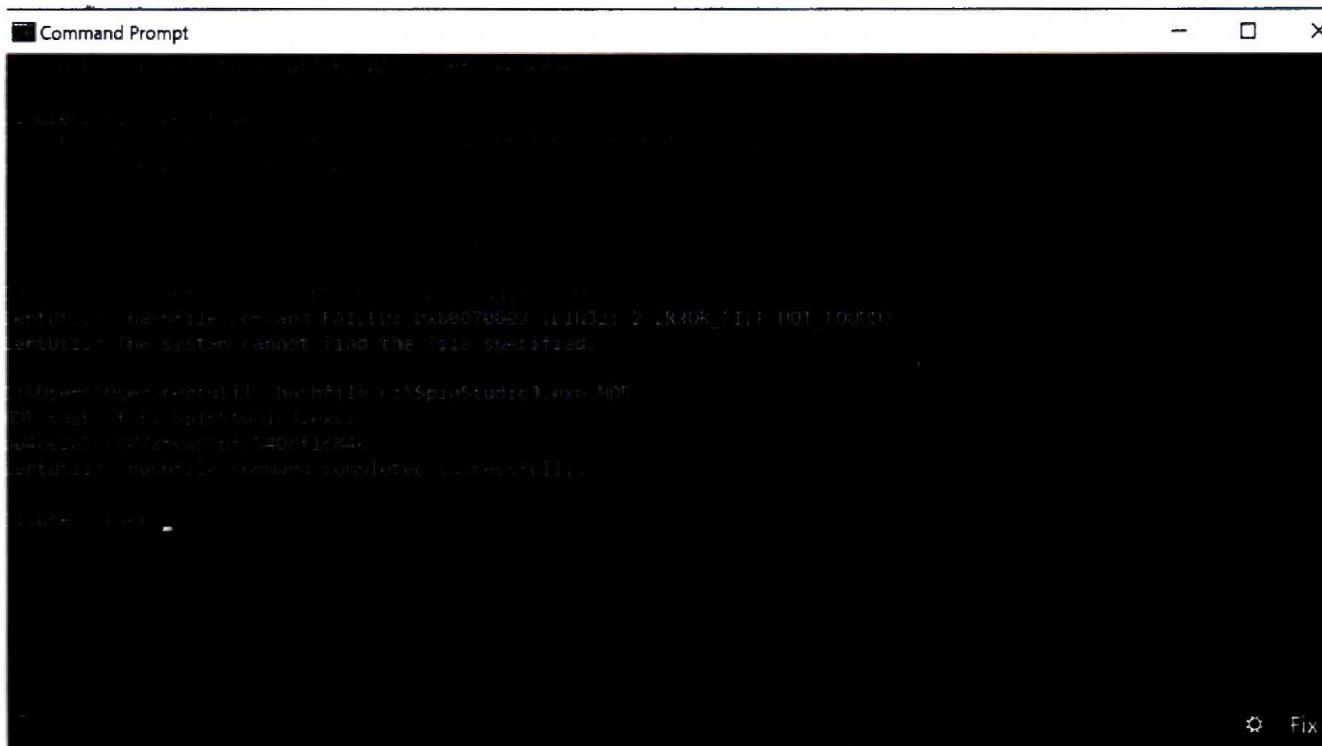


Рисунок 2. Окно с цифровым идентификатором ПО SpinStudioJ.

7.3.3. ЯМР-спектрометр Quantum считается выдержавшим поверку по п. 7.3, если версия ПО SpinStudioJ не ниже 1.2.9, а текущая версия и цифровой идентификатор ПО SpinStudioJ совпадают с указанными в технической документации на поверяемый прибор, предоставленной авторизованным фирмой-производителем инженером.

7.4. Определение метрологических характеристик

7.4.1. Определение отношения сигнал/шум на ядрах ^1H .

7.4.1.1. Для проведения измерений по данному пункту применяют ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа, указанный в п. 3.1 настоящей МП. Методика приготовления контрольного образца методом разбавления приведена в приложении А к методике поверки. Готовят один контрольный образец.

7.4.1.2. В соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum установить датчик QOT 400 X/H-F или X-F/H-F Probes. Произвести автоматическую настройку датчика и сформировать калибровочный файл для установленного датчика.

7.4.1.3. Установить в ЯМР-спектрометр контрольный образец и включить вращение образца.

Установить скорость вращения равную 20 Гц, произвести настройку однородности магнитного поля по данному образцу. Используя стандартные параметры для ^1H эксперимента, установить:

d1: 120 c

Fidpoints: 32000

SW Hz: 6000,0

ns: 1

freqoff ppm: 0,58504

Ввести значение p1, соответствующее используемому датчику для 90-градусного импульса.

Ввести команду go для накопления ЯМР-спектра.

7.4.1.4. Ввести значения wfr, ark, abs для проведения преобразования Фурье, фазирования спектра и коррекции базовой линии в соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum.

7.4.1.5. Выполнить измерение в соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum отношения сигнал/шум для сигнала хлороформа. Уровень шума измеряется на участке, расположенном левее исследуемого сигнала. Протяженность участка – 200 Гц.

7.4.1.6. ЯМР-спектрометр Quantum считается выдержавшим поверку по п. 7.4.1, если, значение величины отношения сигнал/шум не менее 500:1.

7.4.2. Определение разрешения на ядрах ^1H .

7.4.2.1. Для проведения измерений по данному пункту применяют ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа, указанный в п. 3.1 настоящей МП. Методика приготовления контрольного образца методом разбавления приведена в приложении А к методике поверки. Готовят один контрольный образец.

7.4.2.2. В соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum установить датчик QOT 400 X/H-F и X-F/H-F Probes. Произвести автоматическую настройку датчика и сформировать калибровочный файл для установленного датчика.

7.4.2.3. Установить в спектрометр контрольный образец и включить вращение образца.

Установить скорость вращения равную 20 Гц, произвести настройку однородности магнитного поля по данному образцу. Используя стандартные параметры для ^1H эксперимента, установить:

d1: 2 c

Fidpoints: 32000

SW Hz: 6000,0

Acqtime: 5,33333333333333

ns: 1

freqoff ppm: 0,58504

si: 32000

Ввести значение p_1 , соответствующее используемому датчику для 90-градусного импульса. Ввести команду go для накопления ЯМР-спектра.

7.4.2.4. Ввести значения fr , ark , abs для проведения преобразования Фурье, фазирования спектра и коррекции базовой линии в соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum.

7.4.2.5. Выполнить измерение в соответствии с руководством по эксплуатации ЯМР-спектрометра Quantum для сигнала хлороформа значения ширины линии хлороформа на трех уровнях: на 50 % высоты сигнала; на 0,55 % высоты сигнала; на 0,11 % высоты сигнала. Измерения повторяются три раза (каждый раз извлекая контрольный образец из датчика ЯМР, проводя настройку однородности магнитного поля и помещая контрольный образец снова в датчик ЯМР).

7.4.2.6. ЯМР-спектрометр Quantum считается выдержавшим поверку по п. 7.4.2, если для каждого из трех измерений ширины сигнала линии хлороформа соответствуют значениям, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Разрешение на ядрах 1H

Разрешение на ядрах 1H (ширина сигнала линии хлороформа):	
- на 50 % высоты сигнала	не более 0,5 Гц
- на 0,55 % высоты сигнала	не более 8 Гц
- на 0,11 % высоты сигнала	не более 16 Гц

7.4.3. Определение абсолютного СКО спектральной частоты выходного сигнала ЯМР - спектрометра

7.4.3.1. Для проведения измерений по данному пункту применяют ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа, указанный в п. 3.1 настоящей МП. Методика приготовления контрольного образца методом разбавления приведена в приложении А к методике поверки. Готовят один контрольный образец.

7.4.3.2. Выполнить процедуры, указанные в п.п. 7.4.2.2 – 7.4.2.4 настоящей методики поверки, шкалу частот установить в ppm.

7.4.3.3. Выполнить не менее 5 измерений контрольного образца фиксируя спектральную частоту линии хлороформа (каждый раз извлекая контрольный образец из датчика ЯМР, проводя настройку однородности магнитного поля и помещая контрольный образец снова в датчик ЯМР). По результатам измерений определить абсолютное СКО спектральной частоты выходного сигнала ЯМР-спектрометра по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\nu_i - \nu_{\text{средн}})^2}{n-1}} \quad (1)$$

где:

- ν_i значение спектральной частоты линии хлороформа для i – го контрольного образца;
- $\nu_{\text{средн}}$ – среднеарифметическое значение спектральной частоты сигнала линии хлороформа;
- n – число измерений в серии.

7.4.3.4. ЯМР-спектрометр Quantum считается выдержавшим поверку по п. 7.4.3, если значение абсолютного СКО спектральной частоты выходного сигнала ЯМР-спектрометра не более $0,01 \text{ млн}^{-1}$.

8. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА ПОВЕРКИ.

8.1. При проведении поверки оформляется протокол поверки, рекомендуемая форма которого приведена в Приложении Б к настоящей методике поверки.

8.2. ЯМР- спектрометр Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признается годными и на него оформляется свидетельство о поверке по установленной форме.

На оборотной стороне свидетельства приводится следующая информация:

- результаты опробования и внешнего осмотра;
- результат проверки соответствия ПО;
- результаты определения метрологических характеристик.

8.3. ЯМР- спектрометр Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики, к дальнейшей эксплуатации не допускается и на него выдается извещение о непригодности.

8.4. Знак поверки наносится на боковую панель консоли ЯМР- спектрометра Q.One Instruments Quantum, модификаций Quantum-I, Quantum-I Plus, Quantum-II, Quantum-III и (или) на свидетельство о поверке.

**Приложение А.
(обязательное)**

Процедура приготовления контрольного образца раствора хлороформа

Для приготовления контрольных образцов применяют следующее оборудование и реактивы:

- стаканы типа Н-1 ТХС вместимостью не менее 10 см³ по ГОСТ 25336-82;
- пипетки мерные 1-го класса точности вместимостью не более 1 см³ по ГОСТ 29227-91;
- ГСО 7288-96, стандартный образец хлороформа – молярная доля хлороформа не менее 99,7 %; границы абсолютной погрешности аттестованного значения $CO \pm 0,02$ % (при доверительной вероятности 0,95); плотность хлороформа – 1,4885 г/см³ при 20 °С; 1,4798 г/см³ при 25 °С; 1,4709 г/см³ при 30 °С;
- ацетон D-6 (дейтероацетон) – массовая доля основного вещества не менее 99,7 %, атомная доля дейтерия не менее 99,5 %; плотность ацетона D6 – 0,8749 г/см³ при 20 °С; 0,8680 г/см³ при 25 °С; 0,8616 г/см³ при 30 °С;
- гелий газообразный, молярная доля компонента не менее 99,99 %;
- ЯМР ампула должна иметь внешний диаметр (4,9635±0,0065) мм, внутренний диаметр (4,2065±0,0065) мм, толщина стенки 0,38 мм; концентричность не более 0,13 мм, изгиб не более 0,06 мм (535-PP-8 5 мм Thin Wall Precision NMR Sample Tube 8" L, 600 МГц).

Контрольные образцы готовят из образцов ГСО 7288-96 и разбавителя, в качестве которого используют ацетон D-6 (дейтероацетон).

Концентрация хлороформа определяется как объемная концентрация при 25°С.

Контрольный образец готовится путем смешивания 0,05 мл хлороформа и 4,95 мл ацетона D-6 (дейтероацетона) при 25°С. Полученный раствор эффективно перемешивают, пропускают сквозь него газообразный гелий в течении не менее 5 минут; 0,7 мл полученного раствора переносят в ЯМР ампулу.

Протокол поверки

ЯМР- спектрометр Q.One Instruments Quantum

модификация _____

Зав.№ _____

Принадлежит _____ **ИНН** _____

Поверка проведена по документу _____

С использованием стандартных образцов _____

Условия поверки:

температура окружающей среды _____ °С,

атмосферное давление _____ кПа,

относительная влажность окружающего воздуха _____ %.

Результаты поверки.

Внешний осмотр _____

Опробование _____

Проверка соответствия ПО _____

Результаты определения метрологических характеристик:

Таблица 1.

Метрологическая характеристика	Значение метрологической характеристики	
	Требования по НД	Фактическое значение МХ
Отношение сигнал/шум на ядрах ^1H	не менее 500:1	
Разрешение на ядрах ^1H (ширина сигнала линии хлороформа), Гц	не более	
- на 50 % высоты сигнала	0,5	
- на 0,55 % высоты сигнала	8	
- на 0,11 % высоты сигнала	16	
Определение абсолютного СКО спектральной частоты выходного сигнала ЯМР – спектрометра, ppm	не более 0,01	

Поверитель _____

(подпись)

(И.О. Фамилия)