

ФР. 1.31.2020.38288

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19, тел.: +7 (812) 251-76-01, факс: +7 (812) 713-01-14
info@vniim.ru, www.vniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитированных лиц RA.RU.310494



ВНИИМ
им. Д. И. Менделеева

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений

№ 2068/207-(RA.RU.310494)-2020

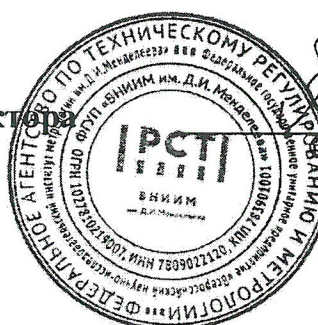
Методика измерений массовой концентрации 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты и гидролизованного полималеинового ангидрида в пробах сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, разработанная ООО «Русское масс-спектрометрическое общество» (119634, Россия, г. Москва, ул. Скульптора Мухомой, д.10, кв. 145) и регламентированная в документе МРМСО-02/2020 «Методика измерений массовой концентрации 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты и гидролизованного полималеинового ангидрида в сточной воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» (г. Москва, 2020 г., 17 с.), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным приказом Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены на обратной стороне свидетельства.

И.о. генерального директора

А.Н. Пронин



«17» октября 2020 г.

серия АМ № 000049

КОПИЯ ВЕРНА

Генеральный директор

ООО "ВТЛ"

Кинд В.Б.

Ремачева

И.Е.

«Лаборатория

Водных

технологий

ВТЛ

серия АМ № 000049

Учтенный экземпляр: Экз № 423/23.10.2020/РБ

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовой концентрации компонента, C , мг/дм ³ *	Относительная расширенная неопределенность измерений**, U^0 , % (при $k = 2$)	Относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, σ , %	Допускаемый размах трех аналитических сигналов***, d , % ($P = 0,95$)
2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбоновая кислота (ФБТК)	От 0,50 до 50	25	6	20
Гидролизированный полималеиновый ангидрид (НПМА)	От 0,10 до 50	30		

Примечания:

* - Результат измерений (C , мг/дм³) формируется на основе усреднения трёх аналитических сигналов, полученных для одной отобранной пробы сточной воды.

** - Неопределенность измерений соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений ± 25 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Бюджет неопределённости измерений приведен в приложении к настоящему свидетельству на 4 листах.

*** - Относительно среднего арифметического.

Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости аналитических сигналов при градуировке, контроле и измерениях	9.4.2 11.4	Размах трех аналитических сигналов (значений площади пиков), отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) d – значение указано в табл.1
Проверка приемлемости градуировочной характеристики (ГХ)	9.4.3	Модуль относительного отклонения среднего значения аналитического сигнала для градуировочного раствора от соответствующего значения по ГХ	$A = 15$ %
Контроль стабильности ГХ	13.1	Модуль относительного отклонения результата измерения массовой концентрации ФБТК (НПМА) в образце для контроля от приписанного значения	$K = 20$ %
Контроль точности результатов измерений с использованием метода добавок	13.2	Вычисляется по формуле (9) МРМСО-02/2020	($P = 0,95$) $Q = 30$ %

Метрологические характеристики методики измерений соответствуют обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приложении к Приказу Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 07.12.2012 г. № 425, а также требованиям Технического задания, утвержденного президентом ООО «Русское масс-спектрометрическое общество» 01.08.2020 г.

Заместитель руководителя отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок



П.Н. Мичков

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений



Г.Р. Нежиховский

Бюджет неопределенности измерений

1. Методика расчёта неопределённости измерений

1.1 Расчет расширенной неопределённости измерений массовой концентрации 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты (ФБТК) и гидролизованного полималеинового ангидрида (НПМА) в пробах сточной воды методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием проводился в соответствии с [1] на основе модели измерений, выраженной формулами (1) – (3).

$$C = (a \cdot \bar{S} + b) \cdot f \quad (1),$$

$$C = (k \cdot \bar{S} + e) \cdot f \quad (2),$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{n=0}^{n=3} S_n}{3} \quad (3)$$

где C – массовая концентрация ФБТК (НПМА), мг/дм³;

a, b, k, e – градуировочные коэффициенты, найденные методом наименьших квадратов;

$\bar{S}$ – площади пиков МВР переходов для ФБТК и НПМА (среднее арифметическое для трёх вводов пробы), импульс/с;

f – безразмерный коэффициент, отражающий возможное изменение содержания маркера (НПМА) при градуировке и анализе (при расчётах принят равным 1,00.)

1.2 Относительную суммарную стандартную неопределенность (u_c^0 в %) вычисляли по формуле (4).

$$u_c^0 = \sqrt{(u_{a,b}^0)^2 + (u_s^0)^2 + (u_f^0)^2 + (u_d^0)^2} \quad (4)$$

где $u_{a,b}^0$ – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) установления градуировочной характеристики, рассчитываемая по формуле (6), %;

u_s^0 – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) минимального значения площади пика маркера иона ФБТК (НПМА), рассчитываемая по формуле (14), %;

u_f^0 – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В), связанная с отклонением коэффициента f от 1,00, рассчитываемая по формуле (15), %;

u_d^0 – относительное стандартное отклонение результатов измерений (оценка по типу А), разброс экспериментальных данных рассчитывается по формуле (16), %.

Примечание - Расчёты проводились для выражения (1) и (3), с которыми связана наибольшая оценка неопределённости.

1.3 Относительную расширенную неопределенность вычисляли по формуле (5):

$$U^0 = k \cdot u_c^0 \quad (5)$$

где k – коэффициент охвата, принимался равным 2, что соответствует уровню доверия $P=0,95$.

2. Оценивание вкладов в u_c^0

2.1 Вклад $u_{a,b}^0$

$$u_{a,b}^0 = \sqrt{(u_{гр}^0)^2 + (u_{гх}^0)^2 + (u_{нс}^0)^2} \quad (6)$$

где $u_{гр}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) приготовления градуировочных растворов, рассчитываемая по формуле (7), %;

$u_{гх}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) установления градуировочной характеристики, рассчитываемая по формуле (12), %;

$u_{нс}^0$ - относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В), обусловленная возможной нестабильностью градуировочной характеристики, рассчитываемая по формуле (13), %.

2.1.1 Вклад $u_{гр}^0$

$$u_{гр}^0 = \sqrt{[(u_w^0)^2 + (u_{нав}^0)^2 + (u_{V_{кол1}}^0)^2] + [(u_{V_{эл1}}^0)^2 + (u_{V_{кол2}}^0)^2] + [(u_{V_{эл2}}^0)^2 + (u_{V_{пр}}^0)^2]} \quad (7)$$

где u_w^0 - относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с отклонением массовой доли целевого вещества в ФБТК (НРМА) от 50 %;

$u_{нав}^0$ - относительная стандартная неопределенность массы навески ФБТК (НРМА), используемой для приготовления исходного раствора, %;

$u_{V_{кол1}}^0$ - относительная стандартная неопределенность вместимости колбы, применяемой для приготовления исходного раствора, %;

$u_{V_{эл1}}^0$ - относительная стандартная неопределенность объема аликвоты исходного раствора, используемого для приготовления рабочего раствора, %;

$u_{V_{кол2}}^0$ - относительная стандартная неопределенность вместимости колбы, применяемой для приготовления рабочего раствора, %;

$u_{V_{эл2}}^0$ - относительная стандартная неопределенность объема аликвоты рабочего раствора, используемого для приготовления градуировочного раствора, %;

$u_{V_{пр}}^0$ - относительная стандартная неопределенность вместимости пробирки для градуировочного раствора, %.

$u_w^0 = 5\%$ (экспертная оценка)

$$u_{нав}^0 = \frac{\Delta_{вес} \cdot 100}{m_{нав} \cdot \sqrt{3}} \quad (8)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{вес} = \pm 1$ мг и массы навески $m_{нав} = 20$ мг. Получено $u_{нав}^0 = 3,0\%$.

$$u_{V_{кол1}}^0 = \frac{\Delta_{кол} \cdot 100}{V_{кол} \cdot \sqrt{6}} \quad (9)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{кол} = \pm 0,20$ см³, вместимости колбы $V_{кол} = 100$ см³. Получено $u_{V_{кол1}}^0 = 0,08\%$.

Аналогичным образом получено $u_{V_{кол2}}^0 = 0,08\%$.

$$u_{V_{\text{пл}}}^0 = \frac{\Delta_{\text{п}} \cdot 100}{V_{\text{п}} \cdot \sqrt{3}} \quad (10)$$

Расчет проводился, исходя из $\Delta_{\text{п}} = \pm 0,10 \text{ см}^3$, вместимости пипетки $V_{\text{п}} = 10 \text{ см}^3$. Получено $u_{V_{\text{пл}}}^0 = 0,6 \%$.

Оценивание $u_{V_{\text{пл}2}}^0$ проводили для градуировочного раствора № 7, при приготовлении которого аликвота берётся шприцем вместимостью 100 мкл. При однократном дозировании.

$$u_{V_{\text{пл}2}}^0 = 3 \%$$

$$u_{V_{\text{пр}}}^0 = \frac{\Delta_{\text{пр}} \cdot 100}{V_{\text{пр}} \cdot \sqrt{3}} \quad (11)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{\text{пр}} = \pm 0,20 \text{ см}^3$, вместимости пробирки $V_{\text{пр}} = 10 \text{ см}^3$
 $u_{V_{\text{пр}}}^0 = 1,1 \%$

Суммирование составляющих даёт $u_{\text{ГР}}^0 = 6,7 \%$

2.1.2 Вклад $u_{\text{ГХ}}^0$

$$u_{\text{ГХ}}^0 = \frac{A}{3} \quad (12)$$

где A - указанный в Методике норматив приемлемости градуировочной характеристики, %. При $A = 15 \%$ получено $u_{\text{ГХ}}^0 = 5 \%$

2.1.3 Вклад $u_{\text{НС}}^0$

$$u_{\text{НС}}^0 = \frac{K}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (13)$$

где K - указанный в Методике норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %. При $K = 20 \%$ получено $u_{\text{НС}}^0 = 5,8 \%$

2.2 Вклад u_s^0

$$u_s^0 = \frac{\delta_s}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

Расчет проводился, исходя из: $\delta_s = \pm 2\%$ - экспертная оценка
 $u_s^0 = 1,2 \%$

2.3 Вклад u_f^0

u_f^0 оценивали исходя из возможного различия содержания маркера в НПМА при градуировке и анализе. Принято, что это различие может составить 15 % (экспертная оценка, принятая с учётом процедур, предусмотренных в п.13.2 и Приложении А Методики). В этом случае значение безразмерного коэффициента f может отклониться от 1,00 на 0,15.

$$\text{Следовательно: } u_f^0 = \frac{0,15}{1,00 \cdot \sqrt{3}} 100 = 8,7 \% \quad (15)$$

2.4 Вклад u_d^0

$$u_d^0 = \sigma \quad (16)$$

Значение $\sigma = 6 \%$ установлено по экспериментальным данным [2], приведено в табл.1.

3. Результаты расчёта u_C^0 и U^0 представлены в таблице 3.

Таблица 3. Бюджет неопределённости измерений

Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность (вклады в u_C^0), %	
			ФБТК	НПМА
Градуировочные коэффициенты, $u_{a,b,k}^0$	Градуировочные растворы, $u_{гр}^0$	В	6,7	
	Установление ГХ, $u_{ГХ}^0$	В	5,0	
	Возможная нестабильность ГХ, $u_{нс}^0$	В	5,8	
Минимальная площадь пика маркера, u_s^0		В	1,2	
Возможное изменение содержания маркера при градуировке и анализе, u_f^0		В	-	8,7
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, u_d^0		А	6	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C^0 %			11,9	14,7
Относительная расширенная неопределенность (k=2), U, %			23,8	29,4
Принято:			25	30

Литература:

[1] Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях. Руководство для лабораторий – Перевод с английского языка 3-го издания под редакцией Р.Л. Кадиса, издательство: Профессия, Санкт-Петербург, 2016 г.

[2] Отчет о результатах разработки методики выполнения измерений массовой концентрации 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбоновой кислоты и гидролизованного полималеинового ангидрида в сточной воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, ООО “Русское масс-спектрометрическое общество”, 2020 г., 13 с.

Руководитель сектора аттестации методик
(методов) измерений



Г.Р. Нежиховский