

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE
UNITARY ENTERPRISE
"D.I.MENDELEYEV INSTITUTE
FOR METROLOGY"
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ
им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"

001414

Регистрационный номер аттестата аккредитации RA.RU.310494

19 Moskovsky pr.,
St. Petersburg,
190005, Russia

Fax: 7 (812) 713-01-14
Phone: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http: www.vniim.ru

190005, Россия,
г. Санкт-Петербург
Московский пр., 19

Факс: 7 (812) 713-01-14
Телефон: 7 (812) 251-76-01
e-mail: info@vniim.ru
http: www.vniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

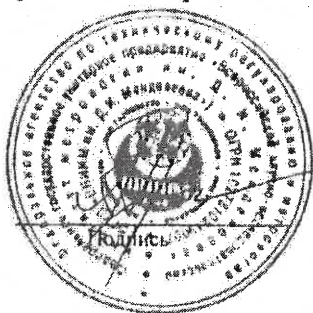
№ 1080/207-(RA.RU.310494)-2019

Методика измерений массовой концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом, разработанная ООО «Адекватные технологии» (121170, Россия, г. Москва, Кутузовский пр., д. 36, стр.3) и регламентированная в документе МД-01/19 «Методика выполнения измерений массовой концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом» (г. Москва, 2019 г., 14 стр., взамен МД-01/09), 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 оборотной стороне свидетельства.

И.о. директора



А.Н. Пронин

« 4 » июля 2019 г.

Учтённый экземпляр
№ 572/09.06.2023/РБ

Таблица 1. Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ-гидрохлорида), мг/л	Границы абсолютной суммарной погрешности измерений, $\pm \Delta^D$, мг/л (при $P = 0,95$)
от 0,005 до 0,05 (концентрирование)	0,0013 + 0,29·C
от 0,05 до 0,6 (прямое определение)	0,003 + 0,22·C
св. 0,6 до 2,0 (разбавление)	

Примечания:

1) Соответствуют расширенной неопределённости измерений U , мг/л (при коэффициенте охвата $k=2$; C – результат измерения, мг/л).

2) Бюджет неопределённости измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству на 3 л.

Таблица 2. Нормативы

Наименование операции		№ пункта в документе на МИ	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра при градуировке и контроле		8.1.4 12	Размах трёх значений оптической плотности раствора, отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) $r_D = 80\%$ - для первого, второго ГР $r_D = 50\%$ - для остальных ГР
Проверка приемлемости градуировочной характеристики		8.2.3	Модуль относительного отклонения среднего значения оптической плотности градуировочного раствора от соответствующего значения по ГХ	20% - для первого, второго ГР 12% - для остальных ГР
Проверка приемлемости выходных сигналов фотоэлектроколориметра при анализе		10.2 10.3	Размах трёх значений оптической плотности раствора, отнесенный к среднему арифметическому	($P = 0,95$) <u>(от 0,005 до 0,01 мг/л) *</u> $R_D^* = 135\%$ <u>(св. 0,01 до 0,05 мг/л) *</u> $R_D^* = 80\%$ <u>(св. 0,05 до 0,10 мг/л)</u> $R_D = 80\%$ <u>(св. 0,10 до 0,60 мг/л)</u> $R_D = 50\%$ <u>(св. 0,60 до 2,0 мг/л)</u> $R_D = 50\%$
Контроль точности измерений	Контроль градуировочной характеристики	13.1	Модуль относительного отклонения результата измерения массовой концентрации ПГМГ-гидрохлорида в контрольном растворе от значения, приписанного этому раствору	25% для КР2 15% для КР5
	Контроль правильности измерений массовой концентрации ПГМГ-гидрохлорида	13.2	Модуль отклонения результата измерения массовой концентрации ПГМГ-гидрохлорида в образце для контроля от значения, приписанного этому образцу	0,84·Δ

Примечания:

ГР – градуировочный раствор; * – соответствует концентрированию пробы; КР – контрольный раствор.

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 генеральным директором ООО НПО «Экомир» 25.06.2019 г.

Руководитель отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок № 207

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений № 2074

Ю.Г. Солонецкий

Г.Р. Нежиховский

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации
полигексаметиленгуанидин гидрохлорида

1 Методика расчёта неопределённости измерений

1.1 Расчет неопределенности измерений проводился на основе модельного подхода в соответствии с [1] на основе выражений (1-6):

$$\frac{D' + D'' + D'''}{3} = \bar{D} \quad (1) \quad C = \frac{\bar{D} - a}{b} \quad (2) \quad - \text{ для диапазона от 0,05 до 0,6 мг/л}$$

$$C = \frac{\bar{D} - a}{b \cdot K_k} \quad (3) \quad - \text{ для диапазона от 0,005 до 0,05 мг/л; } K_k = \frac{V_1}{V_2} \cdot f_n \quad (4);$$

$$C = \frac{\bar{D} - a}{b} \cdot K_p \quad (5) \quad - \text{ для диапазона св. 0,6 до 2,0 мг/л; } K_p = \frac{V_3}{V_4} \quad (6)$$

где D', D'', D''' , $\bar{D}$ - оптическая плотность трех анализируемых растворов (параллельные) и среднего арифметического, е.о.п.; a, b - градуировочные коэффициенты; K_k - коэффициент концентрирования, V_1 - объем аликвоты пробы воды, взятой для концентрирования, см³; V_2 - вместимость мерной колбы, взятой для приготовления раствора для анализа, см³; f_n - безразмерный коэффициент, учитывающий возможные потери аналита при упаривании (при расчётах в Методике принят равным 1,00); K_p - коэффициент разбавления, V_3 - вместимость мерной колбы, взятой для приготовления раствора для анализа см³; V_4 - объем аликвоты пробы воды, взятой для разбавления, см³.

1.2 Относительная суммарная стандартная неопределенность измерений (u_c^0 в %) вычислялась по формулам (7-9):

Для диапазона от 0,005 до 0,05 мг/л (концентрирование):

$$u_c^0 = \sqrt{u_{TX}^2 + u_K^2 + u_D^2} = \sqrt{(u_w^2 + u_{TP}^2 + u_{a,b}^2) + (u_{V_1}^2 + u_{V_2}^2 + u_{f_n}^2) + u_D^2}; \quad (7)$$

Для диапазона от 0,05 до 0,6 мг/л (прямое определение)

$$u_c^0 = \sqrt{u_{TX}^2 + u_D^2} = \sqrt{(u_w^2 + u_{TP}^2 + u_{a,b}^2) + u_D^2}; \quad (8)$$

Для диапазона св. 0,6 до 2,0 мг/л (разбавление)

$$u_c^0 = \sqrt{u_{TX}^2 + u_P^2 + u_D^2} = \sqrt{(u_w^2 + u_{TP}^2 + u_{a,b}^2) + (u_{V_3}^2 + u_{V_4}^2) + u_D^2}; \quad (9)$$

Расшифровка составляющих приведена в табл.1.

1.3 Относительная расширенная неопределённость измерений (U^0 в %) вычислялась по формуле: $U^0 = k \cdot u_c^0$ (10)

где k - коэффициент охвата ($k=2$ при уровне доверия $P=0,95$).

Расширенная неопределённость измерений (U в мг/л): $U = \frac{U^0}{100} \cdot C$ (11)

2 Оценка вкладов в u_c^0

2.1 Оценка u_w

$$u_w = \frac{(100 - w_{ac}) \cdot 100}{100 \cdot \sqrt{3}} = \frac{(100 - w_{ac})}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

При массовой доле основного компонента $w_{ac} = 95 \%$, $u_w = 2,9 \%$

2.2. Оценка u_{GP}

Проводилась на основе данных о метрологических характеристиках применяемых весов и мерной посуды. Получено $u_{GP} = 1,7 \%$.

2.3. Оценка $u_{a,b}$

Проводилась на основе нормативов приемлемости градуировочной характеристики, приведенных в табл.2 (п.8.2.3 Методики). $u_{a,b}$ принималось равным половине норматива.

$u_{a,b} = 10 \%$ - в области первого и второго ГР; $u_{a,b} = 6 \%$ в области остальных ГР.

2.4. Оценка u_{V1}

$$u_{V1} = \frac{\Delta_{шт} \cdot 100}{V_1 \cdot \sqrt{3}} \quad (13)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{шт} = \pm 5 \text{ см}^3$, $V_1 = 300 \text{ см}^3$. Получено $u_{V1} = 1,0 \%$

2.5. Оценка u_{V2}

$$u_{V2} = \frac{\Delta_{кот} \cdot 100}{V_2 \cdot \sqrt{6}} \quad (14)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{кот} = \pm 0,08 \text{ см}^3$, $V_2 = 25 \text{ см}^3$. Получено $u_{V2} = 0,13 \%$

2.6. Оценка u_f

На основе экспериментальных данных [2] принято, что f может находится в интервале от 0,95 до 1,00. Таким образом:

$$u_f = \frac{0,05}{1,00 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100 = 2,9 \%$$

2.7. Оценка u_{V3}

$$u_{V3} = \frac{\Delta_{кот} \cdot 100}{V_3 \cdot \sqrt{6}} \quad (15)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{кот} = \pm 0,12 \text{ см}^3$, $V_3 = 50 \text{ см}^3$. Получено $u_{V3} = 0,10 \%$

2.8. Оценка u_{V4}

$$u_{V4} = \frac{\Delta_{шт} \cdot 100}{V_4 \cdot \sqrt{3}} \quad (16)$$

Расчет проводился, исходя из: $\Delta_{шт} = \pm 0,04 \text{ см}^3$, $V_4 = 10 \text{ см}^3$. Получено $u_{V4} = 0,23 \%$

2.9. Оценка u_D

Проводилась на основе нормативов приемлемости выходных сигналов фотоэлектродориметра при анализе, приведенных в табл.2 (п.10.2 и п.10.3 Методики).

$$u_D = \frac{R_D}{3,3 \cdot \sqrt{3}} \quad (17) \text{ или } u_D = \frac{R_D^*}{3,3 \cdot \sqrt{3}} \quad (18)$$

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

Таблица 3. Бюджет неопределённости измерений

Источник неопределённости		Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость, % (вклады)				
			для 0,005 мг/л (конц.)	для 0,05 мг/л (конц.)	для 0,05 мг/л	для 0,6 мг/л	для 2,0 мг/л (разб.)
Градуйровочная характеристика, u_{1x}	содержание основного вещества в ПНМГ-гидрохлориде, u_w	B	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
	приготовление градуировочных растворов, u_{1r}	B	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
	установление градуировочных коэффициентов, $u_{a,b}$	B	10	6	10	6	6
Коэффициент концентрирования, u_k	измерение объёма аликвоты пробы цилиндром, u_{11}	B	1,0	1,0	-	-	-
	ёмкость мерной колбы, 25 см ³ , u_{12}	B	0,13	0,13	-	-	-
	возможные потери аналита при упаривании, u_l	B	2,9	2,9	-	-	-
Коэффициент разбавления, u_p	ёмкость мерной колбы, 50 см ³ , u_{13}	B	-	-	-	-	0,10
	измерение аликвоты пробы пипеткой u_{14}	B	-	-	-	-	0,23
Относительная стандартное отклонение результатов измерений оптической плотности растворов, u_{15} , %		A	23,6	14	14	8,7	8,7
Относительная суммарная стандартная неопределённость, u_0 , %			26,1	15,9	13,7	11,2	11,3
Относительная расширенная неопределённость при коэффициенте охвата, $k=2$, U , %			52,2	31,8	27,4	22,4	22,6
			Принято: 55 32 28 23 23				
Расширенная неопределённость измерений при коэффициенте охвата, $k=2$, U , мг/л			0,00275	0,016	0,014	0,184	0,460
Уравнение для расчёта расширенной неопределённости измерений при коэффициенте охвата, $k=2$, U , мг/л			Для диапазона 0,005 до 0,05 мг/л (концентрирование) $0,0013 + 0,29 \cdot C$ Для диапазона от 0,05 до 2,0 мг/л (прямое определение и разбавление) $0,003 + 0,22 \cdot C$				

Использованные документы:

- [1] Валидация аналитических методик. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях: пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л. Кадиса. Руководства для лабораторий. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 312 с.
- [2] Отчётные материалы ООО «Адекватные технологии» по разработке методики МД-01/09 на 12 с. (2009 г.)

Руководитель сектора аттестации методик
(методов) измерений

Г.Р. Нежиловский