

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"

001105

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

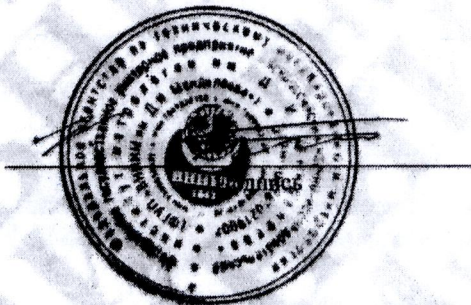
№ 840/242-(RA.RU.310494)-2017

Методика измерений массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в пробах природной воды методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, разработанная ООО «Русское масс-спектрометрическое общество» (117628, г. Москва, ул. Знаменские Садки), и регламентированная в документе МРМСО-01/2017 «Методика измерений массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в природной воде методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» (Москва, 2016, 15 стр.), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга РФ № 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.

Директор



К.В. Гоголинский

«10» марта 2017 г.



Таблица 1. Метрологические характеристики

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовой концентрации компонента*, мкг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность измерений**, U^0 , % (при $k = 2$)	Допускаемое относительное расхождение результатов трёх параллельных определений площади пика ДБНПА,*** r , % ($P = 0,95$)
АКВАРЕЗАЛТ БЗ	От 2,5 до 10	25	10
	св. 10 до 250	20	10

Примечания:

*АКВАРЕЗАЛТ БЗ представляет собой 20 % водный раствор 2,2-дибром-3-нитрилопропиоамида (далее ДБНПА). Диапазон градуировочной характеристики по чистому 2,2-дибром-3-нитрилопропиоамиду составляет от 0,5 до 50 мкг/дм³.

**Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

*** Относительно среднего арифметического.

Бюджет неопределённости приведен в приложении к настоящему свидетельству на 4 листах.

Таблица 2. Нормативы

Наименование операции	№ пункта в методике	Контролируемая (проверяемая) характеристика		Норматив
Проверка приемлемости аналитических сигналов	9.4.2; 11.4	Расхождение трёх результатов определений площади пика аналита (ДБНПА), отнесённое к среднему значению		r из таблицы 1
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	9.4.3	Модуль относительного отклонения найденного по градуировочной характеристике значения массовой концентрации ДБНПА от приписанного значения	от 0,5 до 2,0 мкг/см ³	$A=25\%$
			св. 2,0 до 50 мкг/см ³	$A=15\%$
Контроль стабильности градуировочной характеристики	13.1	По формуле (9) методики	от 0,5 до 2,0 мкг/см ³	$K=20\%$
			св. 2,0 до 50 мкг/см ³	$K=10\%$
Контроль правильности методом добавок	13.2	По формуле (10) методики		$R=30\%$

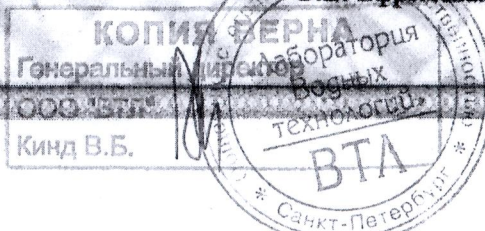
Методика соответствует обязательным метрологическим требованиям к измерениям, установленным в Приказе Минприроды РФ № 425 от 7.12.2012 (п.1.4)

Руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений

Ведущий инженер

Л.А. Конопелько

О.В. Ефремова



ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации №840/242-(RA.RU.310494)-2017

(на 4 листах, лист 1)

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в пробах природной воды

1 Методика расчёта неопределённости измерений

1.1 Расчет неопределенности измерений проводился в соответствии с [1] на основе уравнений (1-5), применяемых для вычисления массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в пробах природной воды

$$C_{AP} = C_{ДБНПА} \times 100 / X \quad (1); \quad C_{ДБНПА} = \frac{C \times V_1}{V_2} \times f \quad (2); \quad C = a \cdot \bar{S} + b \quad (3)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{n=1}^3 S_n}{3} \quad (4) \quad a, b \rightarrow 5(C_i | \bar{S}_i) \quad (5)$$

где C_{AP} –массовая концентрация препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в пробе воды, мкг/дм³;

$C_{ДБНПА}$ – массовая концентрация ДБНПА в пробе воды, мкг/дм³;

X – массовая доля ДБНПА в препарате АКВАРЕЗАЛТ БЗ, %;

C – массовая концентрация ДБНПА в экстракте после упаривания (отнесённая к объёму 1 см³), мкг/см³;

V_1 – объём экстракта после упаривания ($V_1=1$ см³);

V_2 – объём отобранной пробы воды ($V_2=1$ дм³);

f – фактор, связанный с измерением объёма при упаривании до 100 мкл, ($f=1$);

a и b – параметры линейной зависимости;

S_n и $\bar{S}$ – площадь пика ДБНПА на n -ой хроматограмме и среднее значение площади (для трёх вводов), импульс/с;

C_i – массовая концентрация ДБНПА в i -ом градуировочном растворе, мкг/см³;

$\bar{S}_i$ – средняя площадь пиков ДБНПА (для трёх вводов) для i -го градуировочного раствора, импульс/с.

1.2 Относительная суммарная стандартная неопределенность измерений (u_c в %) вычислялась по формуле (6),

$$u_c = \sqrt{u_{cx}^2 + u_{zx}^2 + u_f^2 + u_x^2 + u_{V_1/V_2}^2 + u_d^2} \quad (6)$$

где u_{cx} – относительная стандартная неопределенность (в %), обусловленная разбросом результатов измерений массовой концентрации ДБНПА в пробе в условиях повторяемости (оценивается по типу А); u_{zx} – относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с градуировочной характеристикой; u_f – относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с измерением объёма экстракта после упаривания до объёма 100 мкл; u_x – относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с содержанием ДБНПА в препарате АКВАРЕЗАЛТ БЗ; u_{V_1/V_2} – относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с измерением исходного объёма пробы и объёма пробы после упаривания экстракта до 1 см³; u_d – относительная стандартная неопределенность (в %), связанная с дозированием градуировочного раствора и раствора пробы в хроматограф.

Примечание.

1) В (6) не включена неопределенность, связанная с $\bar{S}_n$ (формула (4)), т.к. она имеет преимущественно случайный характер и, в основном, охватывается u_{cx} .

1.3 Относительная расширенная неопределенность измерений (U^0 , в %) вычислялась по формуле: $U^0 = k \cdot u_c$, (7)

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

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации № 840/242-(RA.RU.310494)-2017
(на 4 листах, лист 2)

2 Оценка вкладов в u_c

2.1 Оценка u_{cx}

u_{cx} оценивалась исходя из норматива на расхождение аналитических сигналов ($r=10\%$), указанного в п. 11.4 Методики

$$u_{cx} = \frac{r}{3,3\sqrt{n}} \quad (8)$$

при $n=3$ получено $u_{cx} = \frac{10}{3,3\sqrt{3}} = 1,8\%$

2.2 Оценка u_{zx}

Оценивание проводилось путём суммирования трёх составляющих, см. выражение (9).

$$u_{zx} = \sqrt{u_{zp}^2 + u_{a,b}^2 + u_{nc}^2} \quad (9)$$

Здесь u_{zp} – относительная стандартная неопределённость (в %), связанная с приготовлением градуировочных растворов; $u_{a,b}$ – относительная стандартная неопределённость (в %), связанная построением градуировочной характеристики, (формула (3)); u_{nc} – относительная стандартная неопределённость (в %), связанная с возможной нестабильностью градуировочной характеристики.

2.2.1 Оценивание u_{zp} проводилось на основе модели, описывающей процесс приготовления градуировочного раствора. Учитывались составляющие, связанные с чистотой и взятием навески исходного ДБНПА, измерением объёма градуировочных, исходного и рабочего растворов (с помощью мерных колб и мерной пробирки), измерением объёма аликвот исходного и рабочего растворов (с помощью пипеток и шприцов) и аликвоты градуировочного раствора.

Получено $u_{zp} = 3,5\%$.

2.2.2 Оценивание $u_{a,b}$ проводилось исходя из максимального отклонения точки от градуировочной характеристики при её построении. Норматив приемлемости градуировочной характеристики $A=25\%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА от 0,5 до 2,0 мкг/см³ (массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ от 2,5 до 10 мкг/см³); $A=15\%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА св. 2,0 до 50 мкг/см³ (массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ свыше 10 до 250 мкг/см³).

$u_{a,b}$ для градуировочной характеристики, построенной по пяти точкам ($n=5$), оценивали по приближённой формуле:

$$u_{a,b} = \frac{A}{2\sqrt{n-2}} = \frac{A}{2\sqrt{3}} \quad (10)$$

Получено $u_{a,b} = 7,2\%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА от 0,5 до 2,0 мкг/см³;

$u_{a,b} = 4,3\%$ диапазоне св. 2,0 до 50 мкг/см³.

2.2.3 Оценивание u_{nc}

Оценивание u_{nc} проводилось, исходя из допускаемого отклонения измеренной массовой концентрации аналита в контрольном растворе при проведении контроля от соответствующего значения, измеренного при проведении градуировки. Норматив стабильности градуировочной характеристики $K = 20\%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА от 0,5 до 2,0 мкг/см³ (массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ от 2,5 до 10 мкг/см³); $K=10\%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА св. 2,0 до 50 мкг/см³ (массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ свыше 10 до 250 мкг/см³).

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 840/242-(RA.RU.310494)-2017

(на 4 листах, лист 3)

В предположении линейного дрейфа в период между градуировкой и контролем, использовалось выражение:

$$u_{nc} = \frac{K}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (11)$$

Получено $u_{nc} = 5,8 \%$ в диапазоне массовой концентрации ДБНПА от 0,5 до 2,0 мкг/см³;

$u_{a,b} = 2,9 \%$ диапазоне св. 2,0 до 50 мкг/см³.

2.3 Оценка u_f

u_f оценивали исходя из допускаемых погрешностей шприцов, вместимостью 100 мкл, используемых при измерении объема упаренного экстракта при градуировке и при выполнении измерений в пробе

Получено $u_f = 1,6 \%$.

2.4 Оценка u_x

Согласно документации (паспорт безопасности химической продукции) на препарат АКВАРЕЗАЛТ БЗ массовая доля в нём ДБНПА находится в диапазоне от 19 % (X_1) до 21 % (X_2).

Рассматривая эти пределы как границы прямоугольного распределения, находим значение стандартной неопределённости по формуле

$$u_x = \frac{X_2 - X_1}{X \times 2 \times \sqrt{3}} \times 100 \quad (12)$$

Получено $u_x = 2,9 \%$.

2.5 Оценка $u_{V1/V2}$

$u_{V1/V2}$ оценивали исходя из допускаемых погрешностей цилиндра, вместимостью 1000 см³, и градуированной пипетки, вместимостью 1 см³, используемых при измерении объема исходного объема пробы и объема пробы после упаривания экстракта до 1 см³.

Получено $u_{V1/V2} = 1,1 \%$.

2.6 Оценка u_d

u_d оценивали исходя из допускаемой погрешностей микрошприцов, вместимостью 1 мкл, используемых при дозировании градуировочного раствора и пробы

Получено $u_d = 5,7 \%$.

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации № 840/242-(RA.RU.310494)-2017
(на 4 листах, лист 4)

3 Результаты вычислений относительной суммарной стандартной неопределённости u_c и относительной расширенной неопределённости U представлены в таблице 3.

Таблица 3. Вклады в суммарную стандартную неопределённость и значения расширенной неопределённости измерений массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в природной воде

Источник неопределённости (обозначение вклада источника в относительную суммарную стандартную неопределённость)		Тип оценки	Значение вклада (относительной стандартной неопределённости), % в диапазоне измерений массовой препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ	
			от 2,5 до 10 мкг/см ³	свыше 10 до 250 мкг/см ³
Разброс результатов измерений (u_{ex})		A	1,8	
Градуировочная характеристика (u_{gr})	Приготовление градуировочных растворов (u_{gr})	B	3,5	
	Построение градуировочной характеристики (аппроксимация) ($u_{a,b}$)	B	7,2	4,3
	Возможная нестабильность градуировочной характеристики (дрейф) (u_{dc})	B	5,8	2,9
Измерением объёма экстракта после упаривания до объёма 100 мкл (u_f)		B	1,6	
Возможные вариации состава препарата (u_x)			2,9	
Измерение исходного объёма пробы и объёма пробы после упаривания экстракта ($u_{v1/v2}$)			1,1	
Дозирование градуировочного раствора и пробы воды			5,7	
Относительная суммарная стандартная неопределённость (u_c)			12,07	9,33
Относительная расширенная неопределённость (U^0) при коэффициенте охвата $k=2$ Принято			24,1	18,7
			25	20

6. Используемые нормативные документы:

[1] Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях/Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК (3-е изд., 2014): пер с англ. яз. - Руководства для лабораторий. -СПб: ЦОП «Профессия», 2016, -312 с.

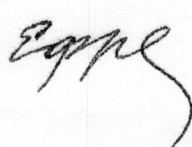
[2] Технический отчет о результатах разработки методики МРМСО-01/2017 «Методика измерений массовой концентрации препарата АКВАРЕЗАЛТ БЗ в природной воде методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием», 2 стр.

Руководитель лаборатории



Г.Р. Нежиховский

Ведущий инженер



О.В. Ефремова