

ФР. 1. 31. 2020. 38745

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

№ 2080/207-(RA.RU.310494)-2020

Методика измерений массовой концентрации аминотриметиленфосфоновой кислоты в пробах природных поверхностных и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, разработанная ООО «Русское масс-спектрометрическое общество» (119634, Россия, г. Москва, ул. Скульптора Мухиной, д.10, кв. 145) и регламентированная в документе МРМСО-03/2020 «Методика измерений массовой концентрации аминотриметиленфосфоновой кислоты в природной и сточной воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» (г. Москва, 2020 г., 16 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 оборотной стороне свидетельства.

И.о. генерального директора



А.Н. Пронин

«07» декабря 2020 г.

серия АМ № 000062



Учтенный экземпляр: Заз. № 425/08.12.2020/РБ

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 1

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовой концентрации компонента, $C$ , мг/дм <sup>3</sup> *	Относительная расширенная неопределенность измерений, ** $U^0$ , % (при $k = 2$ )	Относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, $\sigma$ , %	Допускаемый размах трех аналитических сигналов, *** $d$ , % ( $P = 0,95$ )
Аминотриметиленфосфовая кислота	от 0,010 до 0,25	25	6	20

Примечания:

1) \* - Результат измерений ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>) формируется на основе усреднения трёх аналитических сигналов, полученных для одной отобранной пробы воды.

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

3) \*\*\* - Относительно среднего арифметического.

## Нормативы

Таблица 2

Наименование операции	№ пункта в методике измерений	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости аналитических сигналов при градуировке, измерении и контроле	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 аминотриметиленфосфоновой кислоты в образце для контроля от приписанного значения	$K = 20$ %
Контроль точности результатов измерений с использованием метода добавок	13.2	Вычисляется по формуле (9) МРМСО-03/2020	( $P = 0,95$ ) $Q = 30$ %

Метрологические характеристики методики измерений соответствуют обязательным метрологическим требованиям, установленным 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» 10.10.2020 г.

Заместитель руководителя отдела координации работ по комплексному метрологическому обеспечению инновационных разработок № 207



П.Н. Мичков

Руководитель сектора аттестации методик (методов) измерений № 2074



Г.Р. Нежиховский

## Бюджет неопределенности измерений

### 1. Методика расчёта неопределённости измерений

1.1 Расчет расширенной неопределённости измерений массовой концентрации аминотриметиленфосфоновой кислоты в пробах природных поверхностных и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием проводился в соответствии с [1] на основе модели измерений, выраженной формулами (1),(2).

$$C = (a \cdot \bar{S} + b) \quad (1), \quad \bar{S} = \frac{\sum_{n=0}^{n=3} S_n}{3} \quad (2),$$

где  $C$  – массовая концентрация аминотриметиленфосфоновой кислоты, мг/дм<sup>3</sup>;

$a, b$  – градуировочные коэффициенты, найденные методом наименьших квадратов;

$\bar{S}$  – площадь пика МВР перехода для аминотриметиленфосфоновой кислоты (среднее арифметическое для трёх вводов пробы), импульс/с.

1.2 Относительную суммарную стандартную неопределенность ( $u_c^0$  в %) вычисляли по формуле (3).

$$u_c^0 = \sqrt{(u_{a,b}^0)^2 + (u_s^0)^2 + (u_d^0)^2} \quad (3)$$

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

$u_s^0$  – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) минимального значения площади пика маркера иона аминотриметиленфосфоновой кислоты, %;

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

1.3 Относительную расширенную неопределенность вычисляли по формуле (4):

$$U^0 = k \cdot u_c^0 \quad (4)$$

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

### 2.Оценивание вкладов в $u_c^0$

#### 2.1 Вклад $u_{a,b}^0$

$$u_{a,b}^0 = \sqrt{(u_{ГР}^0)^2 + (u_{ГХ}^0)^2 + (u_{НС}^0)^2} \quad (5)$$

где  $u_{ГР}^0$  – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) приготовления градуировочных растворов, %;

$u_{ГХ}^0$  – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В) установления градуировочной характеристики, %;

$u_{НС}^0$  – относительная стандартная неопределенность (оценка по типу В), обусловленная возможной нестабильностью градуировочной характеристики, %.

### 2.1.1 Вклад $u_{гр}^0$

$$u_{гр}^0 = \sqrt{[(u_w^0)^2 + (u_{нав}^0)^2 + (u_{V_{кол1}}^0)^2] + [(u_{V_{ал1}}^0)^2 + (u_{V_{кол2}}^0)^2] + [(u_{V_{ал2}}^0)^2 + (u_{V_{кол3}}^0)^2] + [(u_{V_{ал3}}^0)^2 + (u_{V_{пр}}^0)^2]} \quad (6)$$

где  $u_w^0$  - относительная стандартная неопределённость (в %), связанная с отклонением массовой доли целевого вещества в аминотриметиленфосфоновой кислоте от 50 %;

$u_{нав}^0$  - относительная стандартная неопределённость массы навески аминотриметиленфосфоновой кислоты, используемой для приготовления исходного раствора, %;

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

$u_{V_{ал1}}^0$  - относительная стандартная неопределённость объема аликвоты исходного раствора, используемого для приготовления первого рабочего раствора, %;

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

$u_{V_{ал2}}^0$  - относительная стандартная неопределённость объема аликвоты первого рабочего раствора, используемого для приготовления второго рабочего раствора, %;

$u_{V_{кол3}}^0$  - относительная стандартная неопределённость вместимости колбы, применяемой для приготовления второго рабочего раствора, %;

$u_{V_{ал3}}^0$  - относительная стандартная неопределённость объема аликвоты второго рабочего раствора, используемого для приготовления градуировочного раствора, %;

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

$u_w^0$  оценивалась на основе процедуры и норматива входного контроля, указанных в Приложении А к Методике. При нормативе "от 46,0 % до 54,0 %" и оценке "сверху" расширенной неопределённости измерений массовой доли аминотриметиленфосфоновой кислоты 2,5 % ( $k=2$ ) принято:

$$u_w^0 = 5 \%$$

$$u_{нав}^0 = \frac{\Delta_{вес} \cdot 100}{m_{нав} \cdot \sqrt{3}} \quad (7)$$

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

$$u_{V_{кол1}}^0 = \frac{\Delta_{кол} \cdot 100}{V_{кол} \cdot \sqrt{6}} \quad (8)$$

Расчет проводился, исходя из:  $\Delta_{кол} = \pm 0,20$  см<sup>3</sup>, вместимости колбы  $V_{кол} = 100$  см<sup>3</sup>. Получено  $u_{V_{кол1}}^0 = 0,08 \%$ .

Аналогичным образом получено  $u_{V_{кол2}}^0 = 0,08 \%$  и  $u_{V_{кол3}}^0 = 0,08 \%$

$$u_{V_{ал1}}^0 = \frac{\Delta_{п} \cdot 100}{V_{п} \cdot \sqrt{3}} \quad (9)$$

Расчет проводился, исходя из  $\Delta_{\text{п}} = \pm 0,010 \text{ см}^3$ , вместимости пипетки  $V_{\text{п}} = 1,0 \text{ см}^3$ . Получено  $= 0,6 \%$ .

Аналогичным образом получены оценки  $u_{V_{\text{п}}}^0 = 0,6 \%$  (при  $V_{\text{п}} = 10 \text{ см}^3$  и  $\Delta_{\text{п}} = \pm 0,10 \text{ см}^3$ ) и  $u_{V_{\text{алз}}}^0 = 1,2 \%$  (для "худшего" случая: дозирование  $2,5 \text{ см}^3$  рабочего раствора пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  с  $\Delta_{\text{п}} = \pm 0,05 \text{ см}^3$ ).

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

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  $u_{\text{ГР}}^0 = 6,1 \%$ .

### 2.1.2 Вклад $u_{\text{ГХ}}^0$

$$u_{\text{ГХ}}^0 = \frac{A}{3} \quad (11)$$

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

### 2.1.3 Вклад $u_{\text{НС}}^0$

$$u_{\text{НС}}^0 = \frac{K}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (12)$$

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

### 2.2 Вклад $u_{\text{S}}^0$

$$u_{\text{S}}^0 = \frac{\delta_{\text{S}}}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Расчет проводился, исходя из:  $\delta_{\text{S}} = \pm 3\%$  - экспертная оценка  
 $u_{\text{S}}^0 = 1,7 \%$

### 2.3 Вклад $u_{\text{d}}^0$

$$u_{\text{d}}^0 = \sigma \quad (14)$$

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 массовой концентрации аминотриметиленфосфоновой кислоты в пробах природных поверхностных и сточных вод

Источник неопределенности		Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность (вклады в $u_c^0$ ), %
Градуировочные коэффициенты, $u_{a,b}^0$	Градуировочные растворы, $u_{ГР}^0$	В	6,1
	Установление ГХ, $u_{ГХ}^0$	В	5
	Возможная нестабильность ГХ, $u_{НС}^0$	В	5,8
Минимальная площадь пика маркера, $u_s^0$		В	1,7
Стандартное отклонение результатов измерений в условиях повторяемости, $u_d^0$		А	6
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c^0$ %			11,6
Относительная расширенная неопределенность (k=2), U %			23,2
Принято:			25

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 аминотриметиленфосфоновой кислоты в пробах природных и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, ООО “Русское масс-спектрометрическое общество”, 2020 г., 12 с.

Руководитель сектора аттестации методик  
(методов) измерений № 2074



Г.Р. Нежиховский