

Директор

Дата выдачи свидетельства 06.06.2012

летьству (на 1 листе).

В результате аттестации методики установлено, что методика соответств-

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследова-

Методика измерения массовой концентрации общей и растворенной р-ту

№ 294/242-(01.00250-2008)-2012

об аттестации методики (метода) измерения

СВИДЕТЕЛЬСТВО  
CERTIFICATE

00573

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

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

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

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ВНИИМ»  
ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



FEDERAL STATE  
UNITARY ENTERPRISE  
"D.I.MENDELEEV INSTITUTE"  
(VNIIM)

Руководитель сектора

*Ильин*

И.Б. Макарова

Руководитель НИО государственных  
эталонов в области физико-химических измерений

И.А. Кононецкий

*Ильин*

1. X - результат измерений массовой концентрации ртути в пробе  
2. Сравнительная оценка относительной погрешности измерений для обретенной  
вероятности  $P = 0.95$   
3. Значения предела воспроизводимости для метода А рассчитано по результатам меж-  
лабораторных сравнительных испытаний с участием пяти лабораторий в 2003 году.  
4. Значения предела воспроизводимости для метода Б рассчитано по результатам меж-  
лабораторных сравнительных испытаний с участием четырех лабораторий в 2006 году.  
5. \*\* - значения не определены  
6. Значения границ относительной суммарной погрешности измерений не превышают  
норм. uncertainties ГОСТ 27384 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей со-  
дства и свойств», для норматива качества воды по ртути 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>  
норма погрешности  $\pm 50\%$   
7. Будет неопределенность измерений приведен в приложении 2 к сертификату на  
три теста:

Диазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/дм <sup>3</sup>	Относительная рас- ширенная неопреде- ленность измерений при коэффициенте охвата $k=2$ , $U_{95\%}$ , %	повторяемости ре- зультатов двух на- делений $T_{0.95}$ , %	стабильности двух единичных измерений $R_{0.95}$ , %	Метод А	
				От 0,010 до 0,050 включит.	Свыше 0,050 до 0,20 включит.
	$32 + \frac{X}{0,40}$	63	**	40	60
	Свыше 0,20 до 1,00 включит.	20	40	25	40
	Свыше 1,00 до 2000 включит.	14	14	17	25
<b>Метод Б</b>					
	От 0,010 до 0,030 включит.	$20 + \frac{X}{0,45}$	63	49	83
	Свыше 0,030 до 0,10 включит.	35	36	35	49
	Свыше 0,10 до 1,00 включит.	20	27	35	35
	Свыше 1,00 до 5,0 включит.	14	17	25	25

Ильин

**Нормативы**

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив
Проверка приемлемости градуировочной характеристики	8.7	Коэффициент корреляции Модуль относительного отклонения приписанного значения массовой концентрации ртуты в градуировочном растворе от значения, рассчитанного по градуировочной характеристике	не менее 0,99 $d = 10\%$
Контроль градуировочной характеристики	12.2	Модуль относительного отклонения найденного при контроле значения массовой концентрации компонента в растворе от приписанного значения	10 %
Проверка приемлемости результатов параллельных определений массовой доли ртуты	10	Модуль разности двух результатов параллельных определений отнесенный к среднему арифметическому	$r_{0,01}$ из таблицы I. в Приложении I.
Контроль правильности результатов измерений по стандартному образцу	12.3	Модуль отклонения результата измерения массовой концентрации ртуты от аттестованного значения массовой концентрации ртуты в образце для контроля	$P=0,95$ $K = 0,84 \cdot U$ $U$ из таблицы I. в Приложении I
Контроль точности методом доваек	п. 12.4	Вычисляется по формуле п. 12.4 МИ	$K_{np} = 0,7 \cdot \sqrt{rX^2 + rX'^2}$

Руководитель НИО государственных  
эталонов в области физико-химических измерений



П.А. Кононов

Руководитель сектора



И.Б. Макарова



Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации общей и растворенной ртуть в пробах природных (в том числе морских), питьевых (в том числе расфасованных в емкости), минеральных, сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективных поглощения на анализаторе ртуть РА-915М

При оценивании неопределенности измерений по результатам, полученным в одной лаборатории, учитывали следующие составляющие:

- неопределенность типа А, обусловленная случайными вариациями влияющих факторов и определяемая стандартным отклонением в условиях повторяемости ( $n_{\text{т}}$ );
  - неопределенность образца для градуировки анализатора ( $n_{\text{т0}}$ );
  - неопределенность, обусловленную градуировкой анализатора ( $n_{\text{тп}}$ );
  - неопределенность, обусловленную вариацией величины холостой пробы ( $n_{\text{хон}}$ );
  - неопределенность, обусловленную средними измерениями объема при приготовлении и дозировании пробы ( $n_{\text{л}}$ );
  - неопределенность, возникающую при разбавлении пробы ( $n_{\text{рзв}}$ );
- Данные представлены в отчете о разработке методики № 01-51-2012.

Относительную суммарную стандартную неопределенность  $u_c$ , %, вычисляли по формуле [1]:

$$u_c = \sqrt{\left(1 + \frac{X}{C_{\text{хон}} \cdot \bar{Q}_z}\right)^2 \cdot (n_{\text{л}}^2 + n_{\text{рзв}}^2 + n_{\text{т0}}^2) + \bar{Q}_z^2} \cdot \left(\frac{X \cdot \sqrt{2}}{100 n_{\text{хон}}}\right)^2 + n_{\text{т}}^2 + n_{\text{тп}}^2 + n_{\text{т0}}^2 + n_{\text{л}}^2 + n_{\text{рзв}}^2 + n_{\text{хон}}^2 \quad (1)$$

$C_{\text{тп}}$  – массовая концентрация ртуть в минерализате пробы по п.9.2 методики измерения, мкг/лм<sup>3</sup>;

$C_{\text{хон}}$  – массовая концентрация ртуть в холостой пробе по п.9.2 методики (среднее арифметическое для двух параллельных), мкг/лм<sup>3</sup>;

$\bar{Q}_1$  – коэффициент разбавления минерализата при высоком содержании; если минерализат пробы не разбавляют, то  $\bar{Q}_1 = 1$ ;

$\bar{Q}_2$  – отношение конечного объема подготовленного минерализата пробы (50 см<sup>3</sup>) к объему аликвоты пробы (35 см<sup>3</sup> в методе А или 40 см<sup>3</sup> в методе Б);

$n_{\text{т0}}$  – неопределенность стандартного образца, 1%

$n_{\text{тп}}$  – неопределенность градуировочной характеристики, 5%

$n_{\text{хон}}$  – неопределенность, связанная с холостой пробой

$n_{\text{л}}$  – неопределенность, связанная с дозированием, 1,4%

$n_{\text{рзв}}$  – неопределенность, связанная с приготовлением, 0,14%

$n_{\text{рзв}}$  – неопределенность, связанная с разбавлением, 10%

$n_{\text{матр}}$  – неопределенность, учитывающая влияние матрицы, 1,3%

Расширенная неопределенность определяется по формуле:  $U = k u_c$ , где коэффициент охвата  $k=2$ .

Результаты расчётов и принятые для поддиагона измерения значения относительной расширенной неопределённости представлены в таблицах 1 и 2

Таблица 1 - Бюджет неопределённости измерений (метод А)

Источники неопределённости	Тип оцен ки	Вклад	Относительная неопределёность, %			
			1	2	3	4
Подготовка градуировочного образ-ца	В	1	1,2	1,2	1,0	1,0
Градуировка анализатора $n_{гр}$	В	$1 + \frac{X}{C_{хол} \cdot Q_2}$	5,0*			
Измерение объема аликвоты пробы $n_a$	В	1	1,6*			
Измерение объема подготовленной пробы $n_{пр}$	В	1	0,14*			
Холостая проба (две параллельных) $n_{хол}$	В	$Q_2$	$\frac{X}{0,21}$			Незначима
Разбавление проб при высоком содержании ртути $n_{разб}$	В	1	Не используется			1,0*
Влияние матрицы пробы $n_{матр}$	В	1	Учтено	13	6	4
Стандартное отклонение в условиях по-вторяемости (для среднего двух парал-лельных определений) $n_{ср}$	А	1	15,9	8,8	6,4	4,2
Относительная суммарная неопределённость			$16 + \frac{X}{0,20}$	18,1	10,2	6,2
Относительная суммарная неопределённость (принято)			$16 + \frac{X}{0,20}$	20	10	7,0
Относительная расширенная неопределённость ( $k = 2$ )			$32 + \frac{X}{0,40}$	40	20	14

П р и м е ч а н и я

- Графы 1, 2 и 3, 4 соответствуют диапазонам массовой концентрации ртути от 0,01 до 0,05 мкг/дм<sup>3</sup>, свыше 0,05 до 0,2 мкг/дм<sup>3</sup>, свыше 0,2 до 1,0 мкг/дм<sup>3</sup> и свыше 1,0 до 2000 мкг/дм<sup>3</sup> соответственно.
- Значения относительной суммарной неопределённости приведены для значений холостой пробы 0,01 мкг/дм<sup>3</sup>.
- $X$  - резульат измерений массовой концентрации ртути в пробе,  $Q_2$  - соотношение объемов подготовленной пробы и аликвоты пробы, взятой для анализа (1,43),  $C_{хол}$  - величина холостой пробы, мкг/дм<sup>3</sup>.
- Оценка неопределённости типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений, оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.
- Для составляющих, помеченных знаком \*, приведено наибольшее значение для всех диапазонов

Таблица 2 - Бюджет неопределенности измерений (метод В)

Источник неопределенности	Тип оценки	Вклад	Относительная стандартная неопределенность, %			
			1	2	3	4

Приготовление градуировочного образца на $U_{го}$	В	1	1,2	1,2	1,0	1,0

Градуировка анализатора $U_{гр}$	В		$1 + \frac{C_{хол} \cdot Q_2}{X}$	5,0*		

Измерение объема аликвоты пробы $U_a$	В	1	1,4*			

Измерение объема подготовленной пробы $U_{пр}$	В	1	0,14*			

Холостая проба (две параллельных) $U_{хол}$	В	$Q_2$	$\frac{X}{0,21}$	Незначима		

Влияние матрицы пробы $U_{матр}$	В	1	Учтено			

Стандартное отклонение в условиях повторности (для среднего двух параллельных определений) $U_{сх}$	А	1	15,9	9,1	6,8	4,2

Относительная суммарная неопределенность			$10 + \frac{X}{0,23}$	15,7	8,9	7,0

Относительная суммарная неопределенность (принято)			$10 + \frac{X}{0,23}$	17,5	10	7,0

Относительная расширенная неопределенность ( $k=2$ )			$20 + \frac{X}{0,45}$	35	20	14

Примечания

1. Графы 1, 2 и 3, 4 соответствуют диапазонам массовой концентрации ртуть от 0,01 до 0,03 мкг/дм<sup>3</sup>, свыше 0,03 до 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>, свыше 0,1 до 1,0 мкг/дм<sup>3</sup> и свыше 1,0 до 5,0 мкг/дм<sup>3</sup> соответственно.

2. Значения относительной суммарной неопределенности приведены для значения холостой пробы 0,01 мкг/дм<sup>3</sup>.

3. X - результат измерений массовой концентрации ртуть в пробе,  $Q_2$  - соотношение объемов подготовленной пробы и аликвоты пробы, взятой для анализа ( $1,25 \cdot C_{хол}$  - величина холостой пробы).

4. Оценка неопределенности типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений, оценка типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

5. Для составляющих, помеченных знаком \*, приведено наибольшее значение для всех диапазонов

Использованные нормативные документы:

- 1) Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. – 2000. Руководство ВОЛСТВО ЕВРАХИМ/СИТАК – Перевод с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.
- 2) Р 50.1.060-2006 Рекомендации по стандартизации. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правдивости при оценивании неопределенности измерений (ИСО/ТС 21748:2004)

Руководитель сектора



И.Б. Макасова

