ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143–08 от 22.02.08)

ООО «СИБ-СТРИМ»

МУ 08–47/219

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА АВТОМАТИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
ФР.1.31.2009.05712

Томск – 2008

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(Аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№08-47/219

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего и неорганического углерода на автоматическом анализаторе методом ИК-спектрометрии, разработанная в ООО «Сиб-СТРИМ» и ОАО «Мосэнерго», регламентированная в МУ 08-47/219 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПИТЬЕВЫЕ, ПРИРОДНЫЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА АВТОМАТИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010)
Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.
В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазоны измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций общего и неорганического углерода, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) δ, %
От 0,04 до 0,2 включ.	3	7	15
Св 0,2 до 120,0 включ.	3	5	11

2. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций общего и неорганического углерода, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,04 до 0,2 включ.	$0{,}08\,\overline{X}$	$0{,}20\,\overline{\overline{X}}$
Св 0,2 до 120,0 включ.	$0{,}08\,\overline{X}$	$0{,}14\,\overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации углерода $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

3. Дата выдачи свидетельства 20 ноября 2008 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ
_____ Е.Н. Русских
«9» 12 2008г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НР и ИД ТПУ
_____ В.А. Власов
«11» 12 2008г.

Метролог метрологической службы ТПУ
_____ Н. П. Пикула
«20» ноября 2008г.

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель органа ГМС
Зам. директора по метрологии
ФГУ «Томский ЦСМ»
_____ М. М. Кулешова
«15» 12 2008г.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/219) устанавливает методику выполнения измерений содержания общего и неорганического углерода путем переведения неорганического и органического углерода в двуокись углерода с последующим детектированием поглощенного ИК-излучения с использованием автоматических анализаторов в диапазоне концентраций от 0,04 до 120 мг/дм^3.

Методика предназначена для анализа проб вод питьевых, природных и технологических вод тепловых электростанций.

Настоящий документ разработан на основе и с учетом рекомендаций руководства по эксплуатации к анализатору общего углерода [1].

Химические помехи, влияющие на результаты определения массовой концентрации общего и неорганического углерода, устраняются в процессе подготовки и измерения.

Если содержание общего и неорганического углерода в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допускается разбавление исходной анализируемой пробы воды.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации общего и неорганического углерода в пробах вод обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Относительные значения приписанных характеристик случайной (показатель воспроизводимости, показатель повторяемости) и общей (показатель точности) погрешности методики при P=0.95

Диапазон определяемых концентраций общего и неорганического углерода, мг/дм^3	Показатели		
	повторяемости, σ_r,%	воспроизводимости, σ_R,%	точности, δ,%
От 0,04 до 0,2 вкл.	3	7	15
Св. 0,2 до 120 вкл.	3	5	11

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений

Анализатор TOC-VCPH или другой автоматический анализатор с принадлежностями	
Государственные стандартные образцы состава раствора калия фталевокислого кислого с содержанием 0,1 моль/дм^3 с погрешностью не более 0,03% (отн.) при P=0,95	ГСО 2216–81
Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 см^3	[2]
Пипетки стеклянные вмест. 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 и 100,0 см^3 2 класса	ГОСТ 29227
Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса: колбы наливные вместимостью 250,0 и 1000 см^3;	ГОСТ 1770

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа

3.2 Вспомогательные устройства

Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 °С до 600 °С с погрешностью ±25 °С	
Эксикатор	ГОСТ 25336
Щипцы тигельные	
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 25336
Фарфоровые тигли	ГОСТ 9147

3.3 Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026
Уплотнительная лента Parafilm, Sealon или аналогичная	
Сжатый воздух (смесь азота и кислорода) с содержанием каждой из примесей (двуокиси углерода, окиси углерода, углеводородов) не более 0,001 %	ГОСТ 9293

3.4 Реактивы

Калий фталевокислый кислый (бифталат калия) ч.д.а.	[3]
Натрий углекислый кислый (сода пищевая) ч.д.а.	ГОСТ 4201
Натрий углекислый безводный ч.д.а.	ГОСТ 83
Кислота соляная, х.ч.	ГОСТ 3118
или кислота соляная, ос.ч	ГОСТ 14261
Кислота фосфорная, х.ч.	ГОСТ 6552
Вода для лабораторного анализа 1-й степени чистоты с удельной электрической проводимостью не более 0,1 мкСм/см (далее по тексту обессоленная вода)	ГОСТ Р 52501

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

4.2 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004.

4.3 Лаборатория должна иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.4 При работе с электроустройствами должны соблюдаться правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Анализ по данной методике может проводить химик-аналитик, имеющий опыт работы в химической лаборатории и изучивший руководство по эксплуатации анализатора.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в рабочих условиях согласно ГОСТ 27025: температура окружающей среды (20 ± 5) °С; относительная влажность воздуха (80±5)%; атмосферное давление (630 – 800) мм.рт.ст. или (80 – 106,7) кПа.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к анализатору.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб указан в нормативно-технической документации для каждого типа вод. Отбор проб питьевой воды осуществляется по ГОСТ Р 51232 и ГОСТ Р 51593, вод производственных электростанций – по ОСТ 34-70-953.1–88 (изд. 1995г.) «Производственные воды тепловых электростанций. Метод отбора проб», поверхностных вод по ГОСТ Р 17.1.5.05.

Способы консервирования, сроки и условия хранения вод – по ГОСТ Р 51592.

Пробы, содержащие следовые количества органических веществ (менее 500 мкг/дм^3), необходимо анализировать сразу после отбора, в противном случае их следует хранить в стеклянных бутылях вместимостью 500 или 1000 см^3, плотно закрытых тефлоновыми пробками, в темном месте при температуре 0 – 10 ^{0}С.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают пищевой содой ($NaHCO_3$) и многократно обессоленной водой. Бумажные фильтры промывают обессоленной водой до тех пор, пока в элюате не будет обнаруживаться общий органический углерод.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Основной раствор, содержащий 1000,0 мг/дм^3 общего углерода

Бифталат калия предварительно высушивают в сушильном шкафу в течение часа при температуре 105 – 120 ^{0}С и охлаждают в эксикаторе.

Навеску 2,125 г бифталата калия, взятую с точностью 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве обессоленной воды, тщательно перемешивают до полного растворения соли и доводят объем до метки обессоленной водой.

8.2.2 Основной раствор, содержащий 1000,0 мг/дм^3 неорганического углерода

Натрий углекислый кислый предварительно высушивают в эксикаторе в течение двух часов над силикагелем;

натрий углекислый безводный высушивают в сушильном шкафу в течение двух часов при температуре 280 – 290 ^{0}С и охлаждают в эксикаторе;

навески 3,5 г натрия углекислого кислого и 4,41 г натрия углекислого, взятые с точностью 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве обессоленной воды, тщательно перемешивают до полного растворения солей и доводят объем до метки обессоленной водой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 3 % отн.

Основные растворы должны храниться в стеклянной посуде с плотно пригнанной пробкой в холодном темном месте. Срок хранения основных растворов 2 месяца.

8.2.3 Рабочий раствор с содержанием углерода 100,0 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 вводят 25,0 см^3 основного раствора общего или неорганического углерода концентрации 1000,0 мг/дм^3 и доводят объем до метки обессоленной водой. Срок хранения раствора 1 неделя.

8.2.4 Рабочий раствор с содержанием углерода 10,0 мг/дм^3 готовят в день проведения анализа соответствующими разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 250 см^3.

Примечание: *При плохой повторяемости результатов анализа или в случае появления осадка или взвешенных частиц основные и рабочие растворы следует приготовить заново.*

8.2.5 Приготовление соляной кислоты молярной концентрации с (HCl) = 2,0 моль/дм^3

155 см^3 концентрированной соляной кислоты помещают в небольшой объем обессоленной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят объем до метки обессоленной водой. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Приготовление фосфорной кислоты объемной концентрацией 25%

25 см^3 концентрированной фосфорной кислоты осторожно приливают к 75 см^3 обессоленной воды.

Раствор устойчив, сохраняют в полиэтиленовой банке с плотно закрывающейся пробкой.

9 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ

Подготовка проб проводится автоматически при выборе соответствующей опции: «Определение общего углерода» или «Определение неорганического углерода».

9.1. При определении содержания неорганического углерода производится автоматическое подкисление пробы и продувка пробы газом-носителем внутри дозатора или в специальном реакторе (в зависимости от комплектации анализатора).

9.2 При определении общего углерода производится автоматическое высокотемпературное каталитическое окисление органических веществ в реакционной трубке анализатора.

9.3 При измерении растворенных форм общего органического углерода (ООУ) перед проведением анализа следует удалить взвешенные частицы (твердые примеси, которые не задерживаются ситом с диаметром отверстий около 0,28 мм). Для этого применяют следующие способы:

- отстаивание пробы, для анализа берут часть пробы над осадком;
- фильтрование пробы с помощью пористого стеклянного, бумажного или мембранного фильтра;
- гомогенизация пробы с использованием высокоскоростной мешалки или ультразвукового генератора мощностью не менее 150-300 Вт.

10 ПОДГОТОВКА ПРИБОРА

Подготовку анализатора проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

11 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО УГЛЕРОДА (ОУ)

11.1 Сущность методики

Метод основан на каталитическом окислении органических веществ анализируемой пробы и последующем детектировании поглощенного ИК-излучения. Анализируемая проба впрыскивается в реакционную трубку, заполненную катализатором, при температуре 680 ^{0}С происходит окисление органических веществ с образованием двуокиси углерода. Продукты сгорания уносятся из реакционной трубки потоком газа-носителя. После освобождения газа от водяных паров, хлора и галогенов в ИК-детекторе измеряется поглощение двуокиси углерода. Аналитическим сигналом является пик, площадь которого пропорциональна содержанию общего углерода в пробе. Концентрация общего углерода определяется по градуировочному графику. Градуировочный график для определения органического углерода строится отдельно в виде линейного графика, проходящего через начало координат и сохраняется в памяти компьютера.

11.2 Построение градуировочного графика

Рекомендуется построить 3 градуировочных графика в диапазонах: 0–1,0; 0–10,0; 0–100 мг/дм^3 .

11.2.1 Для этого в девять мерных колб вместимостью по 250 см^3 вводят мерной пипеткой:

0,5; 1,0 и 2,0 см^3 рабочего раствора гидрофталата калия концентрацией 100 мг/дм^3;

5,0; 10,0 и 20,0 см^3 рабочего раствора гидрофталата калия концентрацией 100 мг/дм^3;

2,5; 10,0; 25,0 см^3 основного раствора гидрофталата калия концентрацией 1000 мг/дм^3;

Добавляют примерно по 50 см^3 свежей обессоленной воды, тщательно перемешивают. При наполнении мерных колб водой попеременно меняют колбы местами, чтобы порции воды были однородными по составу и доводят обессоленной водой до метки. Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих массовым концентрациям общего углерода 0,2; 0,4; 0,8; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0; 40,0 и 100,0 мг/дм^3.

Шкала градуировочных растворов может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Холостой пробой служит обессоленная вода, на которой приготавливались градуировочные растворы.

Приготовление градуировочного и холостого раствора необходимо проводить по возможности быстро, не допуская загрязнения растворов углекислым газом из атмосферного воздуха.

11.2.2 Процедура построения градуировочного графика выполняется в соответствии с руководством по эксплуатации и программным обеспечением анализатора. После соответствующей подготовки анализатора выбирают опцию «Определение общего углерода (ТС)».

Подводящие трубки опускают в соответствующие колбы, для предотвращения загрязнения колбы закрывают уплотнительной лентой. Перед проведением градуировки необходимо не менее 5 раз проанализировать обессоленную воду, подкисленную соляной кислотой (на 100 $см^3$ воды добавляют 1–2 капли $c\ (HCl)$ = 2 моль/$дм^3$). После того, как интенсивность фоновых пиков стабилизируется, проводят измерение холостой пробы и последовательно градуировочных растворов в тех же экспериментальных условиях (объем вводимой пробы, время продувки), при которых будут проводиться последующие измерения.

Градуировочные графики вычисляются автоматически методом наименьших квадратов.

11.2.3 Контроль стабильности градуировочного графика

Контроль стабильности градуировочного графика проводят не реже одного раза в три месяца или при смене партии реактивов. Для этого анализируют вновь приготовленные градуировочные растворы, массовая концентрация углерода в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Градуировочный график считается пригодным, если стандартное отклонение (SD) среднего результата анализа, найденного по двум параллельным определениям от истинного значения массовой концентрации этого раствора не превышает 0,1, а коэффициент вариации (CV) не более 2%. Стандартное отклонение и коэффициент вариации вычисляются автоматически. В противном случае строят новый градуировочный график.

12 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (НУ)

12.1 Сущность методики

Метод основан на переведении неорганического углерода в двуокись углерода путем взаимодействия с фосфорной кислотой и последующем детектировании

поглощенного ИК-излучения. Анализируемая проба впрыскивается в реакционный сосуд, который продувается газом-носителем, свободным от двуокиси углерода. В ИК-детекторе измеряется поглощение двуокиси углерода. Аналитическим сигналом является пик, площадь которого пропорциональна содержанию неорганического углерода в пробе. Концентрация вычисляется по градуировочному графику, построенному отдельно для неорганического углерода в виде линейного графика, проходящего через начало координат.

12.2 Построение градуировочного графика

Перед выполнением измерений содержания неорганического углерода необходимо залить или обновить реагент для определения содержания НУ.

Рекомендуется построить 3 градуировочных графика в диапазонах: 0–1,0; 0–10,0; 0–100 мг/дм^3.

12.2.1 Для этого в девять мерных колб вместимостью по 250 см^3 вводят мерной пипеткой:

0,5; 1,0 и 2,0 см^3 рабочего раствора неорганического углерода (натрий углекислый кислый + натрий углекислый) концентрацией 100 мг/дм^3;

5,0; 10,0 и 20,0 см^3 рабочего раствора неорганического углерода концентрацией 100 мг/дм^3;

2,5; 10,0; 25,0 см^3 основного раствора неорганического углерода концентрацией 1000 мг/дм^3.

Добавляют примерно по 50 см^3 свежей обессоленной воды, тщательно перемешивают. При наполнении мерных колб водой попеременно меняют колбы местами, чтобы порции воды были однородными по составу и доводят обессоленной водой до метки. Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих массовым концентрациям неорганического углерода 0,2; 0,4; 0,8; 2,0; 4,0; 8,0; 10,0; 40,0 и 100,0 мг/дм^3.

Шкала градуировочных растворов может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Холостой пробой служит обессоленная вода, на которой приготавливались градуировочные растворы.

Приготовление градуировочного и холостого раствора необходимо проводить по возможности быстро, не допуская загрязнения растворов углекислым газом из атмосферного воздуха.

12.2.2 Процедуру построения градуировочного графика выполняют аналогично п.11.2.2, выбрав опцию «Измерение неорганического углерода (IC)».

12.2.3 Контроль стабильности градуировочного графика проводят по п.11.2.3.

13 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ

Анализ проб проводится тем же способом и с теми же программными установками, которые были применены при выполнении градуировки.

Процедура анализа образца проводится в соответствии с РЭ анализатора и ПО и состоит из следующих этапов:

Установка параметров для режима измерения общего углерода;

Установка параметров режима измерения неорганического углерода;

Выполнение измерений содержания общего углерода;

Выполнение измерений содержания неорганического углерода;

Результат C_i – концентрация неорганического или общего углерода рассчитывается по оптимальному для диапазона концентраций градуировочному графику (как правило, выбирается автоматически)

14 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

14.1 Массовая концентрация ОУ и НО (X_i) в анализируемой пробе мг/дм^3, вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{C_i \cdot V_1}{V},$$

где C_i – концентрация, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V_1 – объем, до которого разбавлена проба перед измерением, см^3;

V – объем воды, взятый для анализа, см^3.

14.2 Вычисления проводятся для каждой из двух параллельных проб, получая X_1 и X_2 соответственно.

15 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПОВТОРЯЕМОСТИ

15.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение двух результатов единичных анализов X_1 и X_2, полученных согласно разделам (11–14):

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (1)$$

15.2 Вычисляют абсолютное значение предела повторяемости, используя относительные значения, приведенные в таблице 2:

$$r = 0,01 \cdot (r\text{отн}, \%) \cdot \overline{X}. \quad (2)$$

15.3 Определяют расхождение между двумя параллельными результатами анализа и сравнивают с пределом повторяемости, проверяя условие:

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (3)$$

Если условие (3) выполняется, то оба результата считаются приемлемыми и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение, вычисленное по формуле (1).

Таблица 2 – Относительные значения пределов повторяемости для двух результатов единичного анализа и критической разности для трех результатов анализа при P=0,95

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение между двумя результатами анализа) $r_{\text{отн}}$, %	Относительное значение критической разности для трех результатов анализа $CR^{(3)}_{0\,95\ \text{отн}}$, %
От 0,04 до 0,2 вкл.	8	9
Св. 0,2 до 120 вкл.	8	9

15.4 Если условие (3) не выполняется, получают еще один результат анализа (X_3).

15.5 Сравнивают максимальное расхождение с критической разностью, используя относительные значения, приведённые в таблице 2:

$$(X_{\max} - X_{\min}) \le CR^{(3)}_{0\,95}. \quad (4)$$

$$CR^{(3)}_{0\,95} = 0.01 \cdot (CR^{(3)}_{0\,95\text{отн}}, \%) \cdot \overline{X}$$

15.6 Если условие (4) выполняется, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех результатов анализа:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}. \quad (5)$$

15.7 Если условие (4) не выполняется, то в качестве результата анализа принимают второе наименьшее значение из трех результатов анализа (медиана).

16 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Расхождение между двумя результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных лабораториях ($\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$), не должно превышать абсолютного значения предела воспроизводимости R. Абсолютное значение воспроизводимости R определяют, используя относительное значение (R, %), приведенное в таблице 3:

$$R = 0{,}01 \cdot (R_{отн}, \%) \cdot \overline{\overline{X}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (6)$$

где $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X_1} + \overline{X_2}}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (7)$$

Оба результата считаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R \quad (8)$$

В этом случае за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях, по формуле (7).

Таблица 3 – Относительные значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), $R_{отн}, \overline{\overline{X}}, \%$
От 0,04 до 0,2 вкл.	20
Св. 0,2 до 120 вкл.	14

17 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

17.1 Результат анализа представляют в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta),\ \text{мг/дм}^3,\ P=0,95,$$

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящим документом;

$\pm\Delta$ – абсолютное значение показателя точности методики.

Значение $\pm\Delta$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot (\pm\delta) \cdot \overline{X},\ \text{мг/дм}^3, \qquad (9)$$

где $\pm\delta$ – относительное значение показателя точности методики, приведенное в таблице 1.

17.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допустимо представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л),\ \text{мг/дм}^3,$$

где $\pm\Delta_л$ абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание: Характеристика погрешности (показатель точности результатов анализа) $\Delta_л$ может быть установлена на основе выражения:

$$\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta,\ \text{мг/дм}^3 \qquad (10)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

17.3 При представлении результатов анализа указывают:

- количество результатов единичных определений, использованных для расчёта результатов анализа;
- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

18 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

18.1 Основные положения

18.1.1 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает следующие виды контроля:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратичного отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

18.1.2 Периодический контроль процедуры выполнения анализа исполнителем, а также контроль стабильности результатов анализа регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

18.2 Оперативный контроль процедуры анализа

18.2.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатом контрольного измерения. Оперативный контроль проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

- при выявлении факторов, которые могут повлиять на стабильность результатов анализа (смена реактивов, использование средства измерения после ремонта и т.д.);

- при получении двух из трёх последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

18.2.2. Оперативный контроль процедуры анализа проводит непосредственно исполнитель анализа на основе оценки отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) и сравнения результата процедуры с нормативом контроля (K)

18.2.3. Оперативный контроль процедуры анализа проводят по следующей схеме:

- проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;

- расчёт результата контрольной процедуры (K_k);

- расчет норматива контроля (K).

Реализация решающего правила контроля – сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля и выводы по результатам контроля.

18.2.4 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведён по одному из алгоритмов: с применением образцов для контроля (по п.18.3) или с применением метода добавок (по п.18.4). При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры анализа выбирает (при необходимости готовит) средства контроля.

18.2.5 Результаты контроля измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимого с каждой серией рабочих проб, могут быть

использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

18.3. Оперативный контроль с применением образцов для контроля

18.3.1. В качестве образцов для контроля могут быть использованы стандартные образцы. Применяемые образцы должны быть адекватны по составу анализируемым пробам вод. Погрешность аттестованного значения образца не должна превышать 1/3 погрешности результатов анализа, получаемых по методике.

18.3.2 Получают результат анализа в соответствии с разделами 11–14 настоящей методики. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа образца для контроля, рассчитанный по формуле (1). Если условие (3) не выполняется, то анализ образца для контроля повторяют, при этом результаты предыдущих анализов отбрасывают. При повторном превышении предела повторяемости (условие (3) – вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа. В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое 2-х результатов единичных определений в образце для контроля, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (3)).

18.3.3. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left|\overline{X} - C\right|, \text{ мг/дм}^3, \quad (11)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации ОУ и/или НУ в образце для контроля; С – аттестованное значение концентрации в образце для контроля.

18.3.4. Норматив контроля (K) рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

где $\pm\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Значение $\Delta_л$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (13)$$

где $\Delta_л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа;

Δ – абсолютное значение характеристики погрешности, вычисляемое по формуле (9).

18.3.5. Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|K_k| \leq K \qquad (14)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

Примечание: Если в рабочей пробе установлено отсутствие ОУ и/или НУ на уровне нижней границы диапазона концентраций, установленного методикой анализа (менее 0,04 мг/дм^3), то эта рабочая проба с введённой добавкой ОУ или НУ может служить образцом для контроля с аттестованным значением $C_д$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично с п.п. 18.3.2–18.3.5. В этом случае результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X} - C_д, \text{ мг/дм}^3, \qquad (15)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации ОУ и/или НУ в образце для контроля, $C_д$ – величина добавки.

18.4 Оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок

18.4.1 Средствами контроля являются пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой определяемого компонента. Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы концентрация ОУ и/или НУ в них находилась в исследуемом диапазоне, указанном в табл. 1. Анализируемую пробу делят на 2 части. Одну часть оставляют без изменения, во вторую делают добавку $C_д$, величина добавки должна составлять 100 – 150% от содержания компонента в пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы с введённой добавкой ОУ и/или НУ.

18.4.2 В соответствии с п.11–14 получают результаты контрольных измерений концентрации ОУ и/или НУ в рабочей пробе – $X_п$ и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой аттестованной смеси и ОУ и/или НУ – $X_{п+д}$. Проводят проверку приемлемости по п.15.

Если для результатов единичного анализа пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (3), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (3) вновь не

выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений концентрации ОУ и/или НУ в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (3).

18.4.3. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \quad \text{мг/дм}^3. \tag{16}$$

18.4.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{Л\,Хп+д} + \Delta^2_{Л\,Хп}}, \quad \text{мг/дм}^3, \tag{17}$$

где $\pm\Delta_{Хп+д}$–характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию ОУ и/или НУ в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{ЛХп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{п+д}, \quad \text{мг/дм}^3, \tag{18}$$

$\pm\Delta_{Хп}$– характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию ОУ и/или НУ в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Lambda_{Л\,Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_п, \quad \text{мг/дм}^3, \tag{19}$$

$\pm\delta_Л$– относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

18.4.5. Реализация решающего правила контроля.

$$|K_k| \leq K. \tag{20}$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

Приложение А

(справочное)

Нормативные ссылки

[1] «Анализатор общего углерода TOC-VCPH»	РЭ М393–Е191
[2] Дозаторы пипеточные	
с дискретностью установки доз 0,01–1,00 $см^3$	ТУ 64-1-3329-81
[3] Калий фталевокислый кислый (бифталат калия) ч.д.а.	ТУ 6-09-02-559-2006

Приложение Б

Библиография

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.009–83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4201–79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия.

ГОСТ 6552–80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 9293–74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ 12026–76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры. Размеры.

ГОСТ 27025– 86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ Р 51232–98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

ГОСТ Р 51593–2000 Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

© ООО «Сиб-СТРИМ»
sibstream@mail.ru
gost.e-ecolog.ru