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 08–47/213

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
ФР.1.31.2009.05711

Томск 2008

gost.e-ecolog.ru

ООО «Сиб-СТРИМ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «Сиб-СТРИМ»
_____В.В. Мошкин
15 декабря 2008 г.

МУ 08–47/213

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Измененная редакция, Изм. № 1)

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА

Центральной химслужбой ОАО «Мосэнерго»

г. Москва, Болотная наб., д.15,

тел (495) 957-25-29

Отделом «Управления водоподготовки, санитарно-экологического и аналитического контроля» ОАО «Енисейская ТГК (ТГК-13)»

660021, г. Красноярск, ул. Борода, 144а

ООО «Сиб–СТРИМ»

634055, г. Томск, ул. Королева, 6-41

тел/факс (3822) 49-31-74

e-mail: gost.e-ecolog.ru

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета,

аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143–08 от 22.02.2008

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, *тел/факс:*

(3822) 41-67-29

e-mail: gost.e-ecolog.ru

Свидетельство об аттестации методики измерений *МУ 08–47/213, выдано 5 декабря 2008 г.*

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, *тел/факс:* (3822) 41-67-29

Проректор по НРиИ ТПУ Власов В.А.

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер в Федеральном реестре методик измерений

ФР.1.31.2009.05711

Измененная редакция, Изменение № 1

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

№08-47/213

Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия потенциометрическим методом, разработанная в ОАО «Мосэнерго», ОАО «Енисейская ТГК «ТГК-13)» и ООО «Сиб-СТРИМ», регламентированная в МУ 08-47/213 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

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 натрия, 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 0,0007 до 2300 включ.	5	11	24

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

Диапазон измеряемых концентраций натрия, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,0007 до 2300 включ.	$0{,}14\,\overline{X}$	$0{,}29\,\overline{\overline{X}}$
$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации натрия $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях		

3. Дата выдачи свидетельства 5 декабря 2008 г.

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

Метролог метрологической службы ТПУ
_____ Н. П. Пикула
« 5 » декабря 2008г.

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

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

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/213) устанавливает потенциометрическую методику выполнения измерений натрия в диапазоне концентраций от 0,0007 до 2300 мг/дм^3 в исходной, питательной воде и составляющих её конденсатах, в обессоленной воде и в котловых водах.

Настоящий документ разработан на основе и с учетом требований РД 34.37.528-94 «Методика выполнения измерений содержания натрия в технологических водах ТЭС потенциометрическим методом с помощью лабораторных иономеров».

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

Если содержание натрия в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, допустимо разбавление исходной анализируемой пробы воды.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации натрия 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 натрия, мг/дм^3	Показатели		
	повторяемости, σ_r,%	воспроизводимости, σ_R,%	точности, δ, %
От 0,0007 до 2300 включ.	5	11	24

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

3.1 Средства измерений

Иономер любого типа с диапазоном измерений в режиме измерений

ЭДС от минус 2000 до плюс 2000 мВ, с пределами допустимых значений

основной абсолютной погрешности $\Delta = \begin{cases} 1 \text{ при } |x| \le 1000 \\ 0.001x \text{ при } 1000 \le |x| \le 2000 \end{cases}$

где x – значение измеряемой величины, мВ	
Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов натрия с погрешностью не более 1% отн. при P=0,95 с содержанием 1,0 мг/дм^3	ГСО 7474-98,
или	ГСО 8062-94,
или	МСО 0018:1998
с содержанием 0,5 мг/дм^3	ГСО 8064-94
Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,0 см^3	[1]
Пипетки стеклянные вмест. 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 и 100,0 см^3 2 класса	ГОСТ 29227
Колбы мерные вмест. 50, 100, 250, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Na-селективный электрод	[2]
Вспомогательный хлорсеребряный электрод (например, ЭВЛ-1 М3)	[3]
Стеклянный электрод (например, ЭСЛ-43-07)	[4]

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

3.2 Вспомогательные устройства

Термометр лабораторный с ценой деления 1 °С	[5]
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770
Сменные наконечники к дозаторам	
Устройство для подщелачивания пробы аммиачным паром (полиэтиленовая банка вместимостью 0,5 дм^3 с плотно закрытой крышкой, в отверстия которой выведены наружу концы силиконового шланга, средняя часть шланга находится внутри сосуда)	
Проточная ячейка, изготовленная из органического стекла	

3.3 Реактивы

Натрия хлорид х.ч	ГОСТ 4233
или фиксанал *с* (NaCl) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 Н) ос.ч.	[6]
Кислота азотная концентрированная ос.ч	ГОСТ 11125
или кислота азотная концентрированная х.ч.	ГОСТ 4461
Аммиак водный, 25%-й раствор ос.ч.	ГОСТ 24147
Вода для лабораторного анализа 2-й степени чистоты с удельной электрической проводимостью не более 0,1 мкСм/см	ГОСТ 52501

(далее по тексту обессоленная вода)

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 иономера.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в следующих условиях: температура окружающей среды (20±5) °С; относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 ^{0}С; атмосферное давление (630 – 800) мм.рт.ст. или (84 – 106,7) кПа.

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

6 (Измененная редакция, Изм. № 1)

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб технологических вод электростанций осуществляется по ОСТ 34-70-953.1-88 (изд.1995 г.) «Воды производственные тепловых электростанций. Метод отбора проб» непосредственно перед определением в полиэтиленовые банки вместимостью не менее 0,5 дм^3 с хорошо закрывающимися пробками, предварительно промытые анализируемой водой.

8 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Потенциометрический метод анализа основан на зависимости электродвижущей силы электрохимической ячейки, состоящей из индикаторного Na-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, от концентрации ионов натрия в растворе. Равновесный потенциал Na-селективного электрода связан с активностью и концентрацией ионов натрия, участвующих в электродной реакции, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln a \qquad (1)$$

где E – измеряемая э.д.с. ячейки

a — активность потенциалобразующих ионов (Na) г-ион/дм^3;

E^0 — нормальный или стандартный электродный потенциал , $E^0 = E$ при *a=1*;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(град·моль)

T — абсолютная температура, К;

n — число электронов, переносимых в процессе реакции, или заряд потенциалобразующего иона;

F — число Фарадея, равное 96500 Кл

В сильно разбавленных водных растворах коэффициент активности равен 1, поэтому активность ионов натрия в питательной воде и составляющих её конденсатах практически равна их концентрации. Тогда, приняв температуру анализируемого раствора (25±1) °С и выразив постоянные *R* и *F* через их численные значения, а натуральные логарифмы через десятичные, можно получить упрощенное уравнение Нернста

$$E = E^0 + 0{,}059 \cdot \lg C_{Na} \ , \qquad (2)$$

где *C* — концентрация потенциалообразующих ионов (натрия).

Для удобства используется величина

$$pNa = -\lg C_{Na} \, , \qquad (3)$$

Расчет концентрации натрия на основании формулы (3) проводится следующим образом:

$$C_{Na} = 1/10^{pNa} \cdot 23 \cdot 1000 \cdot 1000 \text{ (мкг/дм}^3\text{)} \quad (4)$$

Например, при значении pNa=7 C_{Na} = 2,3 мкг/дм^3;

Присутствие ионов кальция и магния не мешает определению натрия, если их концентрации не превышает концентрацию натрия в 10 и 500 раз соответственно. Ионы водорода мешают работе Na-селективного электрода. Для нормальной работы электрода концентрация ионов натрия в анализируемом растворе должна превышать концентрацию ионов водорода в 1000–10000 раз, поэтому при анализе проб с малым содержанием натрия необходимо поддерживать pH воды в пределах 10,3 ± 0,5 путем насыщения пробы парами аммиака.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 ПОДГОТОВКА ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ

9.1.1 Подготовка полиэтиленовой посуды для отбора и хранения проб и основных и рабочих растворов

Новую посуду моют водопроводной, затем обессоленной водой. Затем посуду наполняют раствором хлористого натрия концентрацией 750 – 1000 мг/дм^3, через сутки раствор выливают, ополаскивают многократно обессоленной водой. В обработанную таким образом посуду помещают охлажденную до комнатной температуры пробу.

9.1.2 Сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно обессоленной водой.

9.2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

9.2.1 **Основной раствор, содержащий 23 г/дм^3 натрия (*c* (NaCl) = 1 моль/дм^3)** готовят по одному из двух вариантов

Вариант А — из фиксаналов *c* (NaCl) = 0,1 моль/дм^3 (0,1Н)

Содержимое 10 ампул переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 в соответствии с инструкцией по приготовлению стандарт-титров [6]; доводят до метки обессоленной водой, тщательно перемешивая.

Вариант Б — из хлорида натрия

Натрий хлористый предварительно высушивают в течение 1 – 2 час при температуре 110 °С, навеску 58,4430 г натрия хлористого, 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.

Раствор хранят в полиэтиленовой или фторопластовой емкости. Срок хранения основного раствора 2 месяца.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 3% отн.

9.2.2 Рабочий раствор с содержанием 2,3 г натрия (*с* (NaCl) = 0,1 моль/$дм^3$)

в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ основного раствора концентрации *с* (NaCl) =1 моль/$дм^3$ и доводят до метки обессоленной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой или фторопластовой емкости. Срок хранения раствора 2 месяца.

9.2.3 Рабочий раствор с содержанием 0,23 г натрия (*с* (NaCl) = 0,01 моль/$дм^3$)

в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ основного раствора концентрации *с* (NaCl) = 0,1 моль/$дм^3$ и доводят до метки обессоленной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой или фторопластовой емкости. Срок хранения раствора 1 месяц.

9.2.4 Рабочий раствор с содержанием 0,023 г натрия (*с* (NaCl) = 0,001 моль/$дм^3$) готовят в день проведения анализа

в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора концентрации *с* (NaCl) = 0,01 моль/$дм^3$ и доводят до метки обессоленной водой.

9.2.5 Рабочий раствор с содержанием 0,0023 г натрия (*с* (NaCl) = 0,0001 моль/$дм^3$) готовят в день проведения анализа

в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 25,0 $см^3$ раствора концентрации *с* (NaCl) = 0,001 моль/$дм^3$ и доводят до метки обессоленной водой.

9.3 ПОДГОТОВКА ПРИБОРА

Подготовку иономера проводят в соответствии с руководством по эксплуатации, включают шкалу «мВ».

9.4 ПОДГОТОВКА ХЛОРСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

Новый хлорсеребряный электрод готовят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.5 ПОДГОТОВКА NA-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

9.5.1 Новый Na-селективный электрод готовят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.5.2 Проверку работоспособности Na-селективного электрода (потенциала и крутизны – углового коэффициента электродной функции) осуществляют в статических условиях следующим образом:

Проверка потенциала: Na-селективный и хлорсеребряный электрод помещают в полиэтиленовый стакан, заполненный раствором хлористого натрия молярной концентрации c (NaCl) = 0,1 моль/дм^3. Определяют потенциал Na-селективного электрода $E_{0,1M}$. Электрод находится в рабочем состоянии, если его потенциал в данном растворе при (25±1) ^{0}C равен (90±20) мВ отн. хлорсеребряного электрода.

Проверка крутизны: Na-селективный и хлорсеребряный электрод помещают последовательно в растворы хлористого натрия молярных концентраций c (NaCl) = 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/дм^3. Определяют потенциалы Na-селективного электрода $E_{0,01M}$, $E_{0,001M}$, $E_{0,0001M}$. Вычисляют крутизну для каждого диапазона путем последовательного вычитания по формулам:

$$E_{0.1M} - E_{0.01M} = K_1$$

$$E_{0.01M} - E_{0.001M} = K_2$$

$$E_{0.001M} - E_{0.0001M} = K_3$$

За крутизну электродной функции принимают среднее арифметическое из трех полученных данных:

$$K_e = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}. \qquad (5)$$

9.5.3 Согласно уравнению (2) разность потенциалов при изменении значения pNa на 1 должна составлять 59 мВ. Реально это значение может отличаться от теоретического на 3–7 мВ, но оно должно быть постоянным на всех диапазонах. Если определенная крутизна характеристики составляет не менее 90% от расчетной, то электрод пригоден к работе.

9.5.4 Диапазоны разбивают на отрезки, например по 0,05pNa, значения рассчитывают, логарифмируют и сводят в таблицу. Эта таблица может быть продлена

до значений pNa=7,5, поскольку крутизна электродной системы остается постоянной на всех диапазонах pNa.

9.5.5 По данным измерений потенциалов в растворах хлористого натрия и известной концентрацией ионов натрия может быть построен градуировочный график в координатах E (мВ) — pNa

9.5.6 Проверку работоспособности Na-селективного электрода проводят не реже 1 раза в месяц путем контроля стабильности потенциала и крутизны электрода. Для этого проводят измерения во вновь приготовленных растворах NaCl молярных концентраций *c* (NaCl) = 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/дм^3.

10 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ

Анализ проб с массовой концентрацией натрия более 2000 мкг/дм^3 допускается проводить в статистических условиях; при анализе проб с меньшей концентрацией натрия необходимо использовать проточную ячейку .

10.1 Собирают установку в соответствии с рис.1 (устройство для подготовки пробы соединяют с проточной ячейкой) и вся система заполняется обессоленной водой. Электроды промывают обессоленной водой и помещают в проточную ячейку. Первым на пути пробы должен быть Na-селективный электрод.

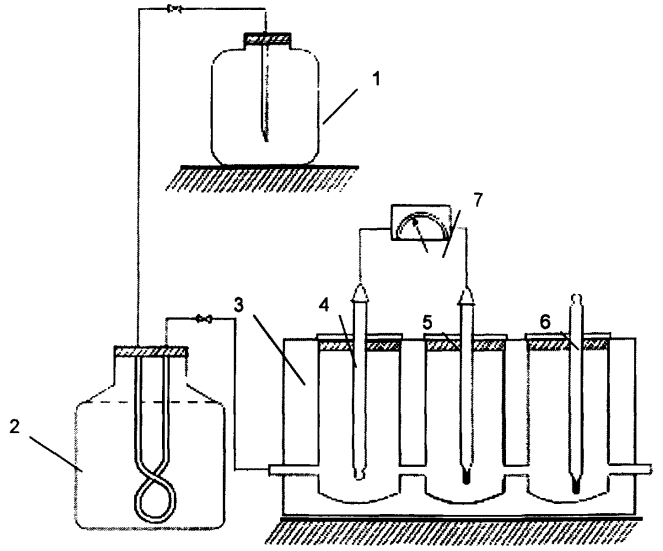
10.2 Устанавливают скорость потока обессоленной воды 40–50 см^3/мин. На выходе проверяют значение pH с помощью иономера и стеклянного электрода и при необходимости регулируют до 10,3±0,5 длиной погружения силиконовой трубки в раствор аммиака или скоростью пропуска пробы.

10.3 Пропускают обессоленную воду, насыщенную аммиаком, через проточную ячейку до тех пор, пока электроды не отмоются от следов натрия и стрелка гальванометра не установится на 250 – 270 мВ

10.4 Отсоединяют сосуд с обессоленной водой и присоединяют сосуд с анализируемой пробой. Температура пробы должна быть (25±1) °С.

Время установления показаний иономера при малых концентрациях натрия 0,5–1 мин. Отсчет производится через 20-30 с после остановки стрелки гальванометра.

10.5 Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы.



1 — сосуд с обессоленной водой или анализируемой пробой;

2 — сосуд для подщелачивания пробы парами аммиака;

3 — проточная ячейка; 4 — индикаторный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — термометр; 7 — иономер

Рисунок 1 – Установка для определения содержания натрия потенциометрическим методом

11 РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ В ПРОБЕ

Величину pNa анализируемого раствора рассчитывают по формуле

$$pNa = \frac{E_1 - (E + K_e)}{K_e}, \quad (6)$$

где E — потенциал электрода в растворе NaCl концентрации c (NaCl)=0,1 моль/дм^3 мВ;

E_1 — потенциал электрода в анализируемом растворе, мВ;

K_e — крутизна электродной функции данного электрода, мВ;

При использовании градуировочного графика pNa определяют графически.

После получения значения pNa по таблице Приложения А находят содержание натрия (X) в мкг/дм^3.

12 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПОВТОРЯЕМОСТИ

12.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение двух результатов единичных анализов X_1 и X_2, полученных согласно разделам (10,11):

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} . \quad (7)$$

12.2 Вычисляют абсолютные значения предела повторяемости, используя относительные значения, приведенные в таблице 2:

$$r = 0,01 \cdot (r\text{отн}, \%) \cdot \overline{X} . \quad (8)$$

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

$$|X_1 - X_2| \le r \quad (9)$$

Если условие (9) выполняется, то оба результата считаются приемлемыми и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение, вычисленное по формуле (7).

Таблица 2 – Относительные значения пределов повторяемости для двух результатов единичного анализа и критической разности для трех результатов анализа

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 0,0007 до 2300 включ.	14	17

12.4 Если условие (9) не выполняется, получают еще один результат анализа (X_3).

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

$$(X_{\max} - X_{\min}) \le CR^{(3)}_{0,95}, \quad (10)$$

$$CR^{(3)}_{0.95} = 0.01 \cdot (CR^{(3)}_{0\,95\text{отн}}, \%) \cdot \overline{X} .$$

12.6 Если условие (10) выполняется, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех результатов анализа:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}. \quad (11)$$

12.7 Если условие (10) не выполняется, то в качестве результата анализа принимают второе наименьшее значение из трех результатов анализа (медиана).

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

13.1 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:

$$R = 0{,}01 \cdot (R_{отн},\%) \cdot \overline{\overline{X}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

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

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X_1} + \overline{X_2}}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (13)$$

13.2 Оба результата считаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R \quad (14)$$

13.3 За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях, по формуле (13).

Таблица 3 – Относительные значения пределов воспроизводимости при 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 0,0007 до 2300 включ.	29

14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 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 прописью настоящей методики;

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

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot (\pm\delta) \cdot \overline{X},\ \text{мг/дм}^3, \qquad (15)$$

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

14.2 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:

$$\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta,\ \text{мг/дм}^3 \qquad (16)$$

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

14.3 При представлении результатов анализа указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчёта результатов анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

15 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

15.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

15.1.1 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).

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

15.2 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА

15.2.1 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, новые электроды и т.д.);

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

15.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа проводит непосредственно исполнитель анализа на основе оценки отдельно взятой контрольной процедуры ($К_к$) и сравнения результата процедуры с нормативом контроля (К)

15.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа проводят по следующей схеме:

- проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;

- расчёт результата контрольной процедуры ($К_к$);

- расчет норматива контроля (К);

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

15.2.4 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведён по одному из алгоритмов: с применением образцов для контроля (по п. 15.3) или с применением метода добавок (по п. 15.4). При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры анализа выбирает (при необходимости готовит) средства контроля.

15.2.5 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.

15.3. ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНРОЛЯ

15.3.1.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, полученных по методике.

15.3.2 Получают результат анализа в соответствии с разделом 10,11 настоящей методики. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа образца для контроля, рассчитанный по формуле (7). Если условие (9) не выполняется, то анализ образца для контроля повторяют, при этом результаты предыдущих анализов отбрасывают. При повторном превышении предела повторяемости (условие (9) – 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 анализа образца для контроля, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (9)).

15.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left|\overline{X} - C\right|, \text{ мг/дм}^3, \qquad (17)$$

где: $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации натрия в образце для контроля;

С – аттестованное значение концентрации натрия в образце для контроля.

15.3.4 Норматив контроля (К) рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_1, \text{ мг/дм}^3, \qquad (18)$$

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

Значение $\Delta_{,}$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta_{д} = 0{,}84 \cdot \Delta \text{, мг/дм}^3, \quad (19)$$

где $\Delta_{,}$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа; $\boxed{\Delta}$ - абсолютное значение характеристики погрешности, вычисляемое по формуле (16).

15.3.5 Реализация решающего правила контроля. Процедуру анализа признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|K_k| \le K. \quad (20)$$

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 натрия на уровне нижней границы диапазона концентраций, установленного методикой анализа (менее 0,7 мкг/дм^3), то эта рабочая проба с введённой добавкой ионов натрия $С_д$ может служить образцом для контроля с аттестованным значением $С_д$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично с п.п. 15.3.2–15.3.5. В этом случае результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X} - C_д \text{, мг/дм}^3, \quad (21)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации натрия в образце для контроля,

$С_д$ – величина добавки.

15.4 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

15.4.1 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 натрия в них находилась в исследуемом диапазоне, указанном в таблице 1. Анализируемую пробу делят на 2 части. Одну часть оставляют без изменения, во вторую делают добавку ионов натрия $С_д$, величина добавки должна составлять 100–150% от содержания

натрия в пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы с введённой добавкой ионов натрия.

15.4.2 В соответствии с п.10,11 получают результаты контрольных измерений концентрации натрия в рабочей пробе – $X_п$ и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой аттестованной смеси ионов натрия – $X_{п+д}$. Проводят проверку приемлемости по п.12.

Если для результатов единичного анализа пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (9), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (9) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений концентрации натрия в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (9)).

15.4.3. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}_{п+д} - \overline{X}_п - C_д, \text{ мг/дм}^3. \quad (22)$$

15.4.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{Л\,Хп+д} + \Delta^2_{Л\,Хп}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (23)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Хп+д}$ –характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию натрия в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{ЛХп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{п+д}, \text{ мг/дм}^3; \quad (24)$$

$\pm\Delta_{ЛХп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию натрия в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Lambda_{Л\,Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_п, \text{ мг/дм}^3; \quad (25)$$

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

15.4.5. Реализация решающего правила контроля:

$$|K_k| \leq K \tag{26}$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (26) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

Приложение А

Пересчет pNa в массовую концентрацию Na

pNa	*мкг/дм³*	*pNa*	*мкг/дм³*	*pNa*	*мкг/дм³*
7,50	0,73	**5,95**	25,81	**4,40**	915,65
7,45	0,82	**5,90**	28,96	**4,35**	1027,37
7,40	0,92	**5,85**	32,49	**4,30**	1152,73
7,35	1,03	**5,80**	36,45	**4,25**	1293,39
7,30	1,15	**5,75**	40,90	**4,20**	1451,20
7,25	1,29	**5,70**	45,89	**4,15**	1628,28
7,20	1,45	**5,65**	51,49	**4,10**	1826,95
7,15	1,63	**5,60**	57,77	**4,05**	2049,88
7,10	1,83	**5,55**	64,82	**4,00**	2300,00
7,05	2,05	**5,50**	72,73	**3,95**	2580,64
7,00	2,30	**5,45**	81,61	**3,90**	2895,53
6,95	2,58	**5,40**	91,56	**3,85**	3248,84
6,90	2,90	**5,35**	102,74	**3,80**	3645,25
6,85	3,25	**5,30**	115,27	**3,75**	4090,04
6,80	3,65	**5,25**	129,34	**3,70**	4589,10
6,75	4,09	**5,20**	145,12	**3,65**	5149,06
6,70	4,59	**5,15**	162,83	**3,60**	5777,34
6,65	5,15	**5,10**	182,70	**3,55**	6482,28
6,60	5,78	**5,05**	204,99	**3,50**	7273,24
6,55	6,48	**5,00**	230,00	**3,45**	8160,71
6,50	7,27	**4,95**	258,06	**3,40**	9156,46
6,45	8,16	**4,90**	289,55	**3,35**	10273,72
6,40	9,16	**4,85**	324,88	**3,30**	11527,31
6,35	10,27	**4,80**	364,53	**3,25**	12933,85
6,30	11,53	**4,75**	409,00	**3,20**	14512,02
6,25	12,93	**4,70**	458,91	**3,15**	16282,75
6,20	14,51	**4,65**	514,91	**3,10**	18269,55
6,15	16,28	**4,60**	577,73	**3,05**	20498,77
6,10	18,27	**4,55**	648,23	**3,00**	23000,00
6,05	2,50	**4,50**	727,32	**2,95**	25806,42
6,00	23,00	**4,45**	816,07	**2,90**	28955,28

pNa	мкг/дм^3	pNa	мкг/дм^3
2,85	32488,36	**1,20**	1451201,89
2,80	36452,54	**1,15**	1628275,30
2,75	40900,43	**1,10**	1826954,94
2,70	45891,03	**1,05**	2049877,16
2,65	51490,59	**1,00**	2300000,00
2,60	57773,39		
2,55	64822,81		
2,50	72732,39		
2,45	81607,08		
2,40	91564,65		
2,35	102737,23		
2,30	115273,06		
2,25	129338,50		
2,20	145120,19		
2,15	162827,53		
2,10	182695,49		
2,05	204987,72		
2,00	230000,00		
1,95	258064,24		
1,90	289552,84		
1,85	324883,64		
1,80	364525,43		
1,75	409004,26		
1,70	458910,33		
1,65	514905,86		
1,60	577733,88		
1,55	648228,07		
1,50	727323,86		
1,45	816070,80		
1,40	915646,49		
1,35	1027372,26		
1,30	1152730,64		
1,25	1293385,05		

Приложение Б

(справочное)

Нормативные ссылки

[1] Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 $см^3$	ТУ 64-1-3329–81
[2] Na-селективный электрод ЭсР-10-07	ТУ 25-0519.072–86
[3] Вспомогательный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1 М3	ТУ 25.05.2181–77
[4] Стеклянный электрод ЭСЛ-43-07	ТУ 25.05.2234–77
[5] Термометр лабораторный ТЛ-2, цена деления 1 °С	ТУ 25-2021.003–88
[6] Фиксанал *с* (NaCl) = 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 Н)	МРТУ 6-09-292–70

Приложение В

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

ГОСТ 4233-77 Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4461–77 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 24147–80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия.

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

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

© *ООО «Сиб-СТРИМ»*

gost.e-ecolog.ru

sibstream@mail.ru