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 08–47/225
(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРАЗИНА

(Измененная редакция, Изм.№ 1)

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений,
применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора
ФР.1.31.2009.06269

Томск 2009

gost.e-ecolog.ru

ООО «Сиб-СТРИМ»

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Сиб-СТРИМ»

_____В.В. Мошкин

25 марта 2009 г.

МУ 08–47/225

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРАЗИНА

(Измененная редакция, Изм.№ 1)

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА

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 08–47/225,*
выдано 16 марта 2009 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.1.31.2009.06269

Измененная редакция, Изменение № 1

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)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№08-47/225

Методика выполнения измерений массовой концентрации гидразина фотометрическим методом, разработанная в ООО «Сиб-СТРИМ», ОАО «Енисейская ТГК (ТГК-13)» и регламентированная в МУ 08-47/225 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПРОИЗВОСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРАЗИНА

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 гидразина, 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 0.004 до 0,01	14	20	46
Св. 0,01 до 0,02 вкл.	11	16	38
Св. 0,02 до 0,4 вкл.	4	7	15

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

Диапазон измеряемых концентраций гидразина, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,004 до 0,01 вкл.	$0,39\cdot\overline{X}$	$0,56\cdot\overline{\overline{X}}$
Св. 0,01 до 0,02 вкл.	$0,31\cdot\overline{X}$	$0,45\cdot\overline{\overline{X}}$
Св 0,02 до 0,4 вкл.	$0,11\cdot\overline{X}$	$0,20\cdot\overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации гидразина
$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

3. Дата выдачи свидетельства 16 марта 2009 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ
_____ Е.Н. Рузаев
«16» марта 2009г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРИИ ТПУ
_____ В.А. Власов
«23» марта 2009г

Метролог метрологической службы ТПУ
_____ Н. П. Пикула
«16 » марта 2009г

«СОГЛАСОВАНО»
Директор ФГУ «Томский ЦСМ»
_____ М. М. Чухланцева
«23» марта 2009г

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/225) предназначен для анализа производственных вод тепловых электростанций и устанавливает фотометрический метод определения гидразина в исходных водах, в питательной воде и составляющих ее конденсатах пара, в котловых и теплофикационных водах в диапазоне концентраций от 0,004 до 0,4 мг/дм^3 (от 4 до 400 мкг/дм^3). Настоящий документ разработан на основе и с учетом требований ОСТ 34-70-953.3-88 «Воды производственные тепловых электростанций. Метод определения гидразина».

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

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

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации гидразина 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 гидразина, мкг/дм^3	Показатели		
	повторяемости, σ_r,%	воспроизводимости, σ_R,%	точности, δ,%
От 4 до 10	14	20	46
Св. 10 до 20 вкл.	11	16	38
Св. 20 до 400 вкл.	4	7	15

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

3.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Фотоэлектроколориметр КФК-2, КФК-2МП, КФК-3	ГОСТ 12083
или спектрофотометр UNICO-1200,	
позволяющие измерять оптическую плотность при λ = 440 нм	
Кюветы толщиной 10 – 100 мм	ГОСТ 20903
Государственные стандартные образцы состава раствора	
натрия тиосульфата с содержанием 0,1 моль/дм^3 с погрешностью	
не более 0,03% (отн.) при P=0,95	ГСО 8198–2002
Государственные стандартные образцы состава раствора	
йода с содержанием 0,1 моль/дм^3 с погрешностью	
не более 0,03% (отн.) при P=0,95	ГСО 8202–2002
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	[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
Бюретки вместимостью 25 см^3	ГОСТ 29251
Колбы мерные вмест. 50, 100, 250, 500 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

Стаканы химические вмест. 100, 250, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 25336
Колбы конические с пришлифованными пробками	
вмест. 250 и 300 см^3	ГОСТ 25336
Сменные наконечники к дозаторам на 0,01–10,0 см^3	

3.3 РЕАКТИВЫ

Парадиметиламинобензальдегид, ч.д.а	[2]
Кислота серная ос. ч.	ГОСТ 14262
или кислота серная х.ч.	ГОСТ 4204

Кислота азотная, ос.ч	ГОСТ 11125
или кислота азотная х ч.	ГОСТ 4461
Натрия тиосульфат, стандарт-титр	[3]
Йод кристаллический, стандарт-титр	[4]
Гидразин сернокислый ч.д.а	ГОСТ 5841
или гидразин солянокислый ч.д.а	ГОСТ 22159
Крахмал растворимый	ГОСТ 10163
Кислота сульфаминовая ч.д.а	[5]
Натрия гидроокись, х.ч.	ГОСТ 4328
Калия бихромат, х.ч.	ГОСТ 4220
Вода для лабораторного анализа 2-й степени чистоты с удельной электрической проводимостью не более 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 фотоэлектроколориметра.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 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.

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

6.1 **(Измененная редакция, Изм. № 1)**

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор и хранение проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ОСТ 34-70-953.1–88 (изд.1995) «Производственные воды тепловых электростанций. Метод отбора проб». Определение гидразина в пробах должно производиться не более чем через 30 мин после отбора.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 ПОДГОТОВКА ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно обессоленной водой. Стеклянную посуду для отбора и анализа проб на содержание гидразина промывают хромовой смесью. Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением промывают спиртоэфирной смесью и обессоленной водой.

8.2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

8.2.1 **Основным раствором** является раствор гидразина с примерным значением массовой концентрации 100,0 мг/дм^3 (0,1 мг/см^3).

Навеску 0,410 г сернокислого гидразина или 0,330 г солянокислого гидразина растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве обессоленной воды, затем доводят объем до метки обессоленной водой.

Основной раствор должен храниться в склянке с плотно пригнанной пробкой в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей, срок хранения основного раствора 3 месяца.

8.2.2 После приготовления основного раствора устанавливается его титр. Выполняют титрование трех параллельных проб.

Для этого 10,0 см^3 раствора гидразина вливают в коническую колбу, снабженную пришлифованной пробкой, добавляют обессоленной воды примерно до 100 см^3, вводят 5 – 6 см^3 раствора гидроокиси натрия концентрации $c\ (NaOH)$ = 1 моль/дм^3, перемешивают и добавляют 20,0 см^3 раствора йода концентрации $c\ (1/2J_2)$ = 0,01 моль/дм^3. Колбу закрывают пробкой, раствор взбалтывают и оставляют в темноте на 2 – 3 мин. Затем вливают 10 см^3 раствора серной кислоты концентрации $c\ (1/2H_2SO_4)$ ~ 1 моль/дм^3 и титруют

непрореагировавший с гидразином йод раствором тиосульфата натрия концентрации c ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)= 0,01 моль/дм^3. В конце титрования, когда окраска титруемой жидкости станет слабо желтой, добавляют крахмальный раствор. Фиксируют расход раствора тиосульфата натрия на титрование каждой анализируемой пробы a_1, a_2, a_3 см^3.

Вычисляют среднее арифметическое значение объема $\bar{a}_{ан}$, см^3, если отклонение результата каждого из трех параллельных определений от среднего результата δ составляет не более 1,5 %:

$$\delta = \frac{a_i - \bar{a}_{ан}}{\bar{a}_{ан}} \cdot 100\% .$$

В противном случае титрование повторяют. Одновременно проводят титрование трех холостых растворов: вносят те же реактивы, в том же порядке, но без раствора гидразина и титруют йод раствором тиосульфата натрия. Фиксируют расход раствора тиосульфата натрия на титрование холостой пробы и вычисляют среднее арифметическое значение объема $\bar{a}_{хол}$, см^3.

Титр основного раствора гидразина, мг/см^3 вычисляют по формуле:

$$T = \left(\bar{a}_{хол} - \bar{a}_{ан}\right) \cdot N \cdot 8 / V = \left(\bar{a}_{хол} - \bar{a}_{ан}\right) \cdot 8 \cdot 10^{-3},$$

где $\bar{a}_{хол}, \bar{a}_{ан}$ – расходы раствора тиосульфата натрия на титрование холостой и анализируемой пробы, соответственно, см^3

N – концентрация раствора тиосульфата натрия N = 0,01

8 – эквивалент гидразина при реакции с йодом

V – объем раствора гидразина, взятый для анализа (V =10 см^3).

Полученный результат округляют до трех значащих цифр.

Титр основного раствора гидразина рекомендуется проверять один раз в месяц и в обязательном порядке перед процедурой контроля стабильности градуировочного графика.

8.2.3 **Рабочий раствор с содержанием гидразина 1,0 мг/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят объем основного раствора, равный (1:Т) и доводят объем до метки обессоленной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 3% отн.

8.2.4 **Раствора парадиметиламинобензальдегида**

Навеску парадиметиламинобензальдегида 30,0 г помещают в мерную колбу объемом 500 см^3, добавляют 350 – 400 см^3 обессоленной воды, затем осторожно

приливают 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем до метки обессоленной водой;

или навеску парадиметиламинобензальдегида 30,0 г помещают в мерную колбу объемом 500 $см^3$ и растворяют в 250 $см^3$ серной кислоты с массовой долей 10 %. Объем раствора после полного растворения парадиметиламинобензальдегида доводят до метки серной кислотой той же концентрации.

Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой при комнатной температуре в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

8.2.5 **Раствор серной кислоты с массовой долей 10 %**

В 800 $см^3$ обессоленной воды вносят 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 $дм^3$ обессоленной водой. Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой

8.2.6 **Раствор серной кислоты молярной концентрации** ***с*** **($1/2H_2SO_4$) = 1 моль/$дм^3$**

В 970 $см^3$ обессоленной воды осторожно вносят 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой

8.2.7 **Раствор йода молярной концентрации** ***с*** **($1/2J_2$) = 0,1 моль/$дм^3$** (0,1Н) из стандарт-титра (фиксанала) или ГСО состава раствора йода готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению растворов из фиксаналов или ГСО, при необходимости разбавляя до требуемой концентрации.

8.2.8 **Раствор йода молярной концентрации** ***с*** **($1/2J_2$) = 0,01 моль/$дм^3$**

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 10,0 $см^3$ раствора йода *с* ($1/2J_2$) = 0,1 моль/$дм^3$ и доводят объем до метки обессоленной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным.

8.2.9 **Раствор тиосульфата натрия молярной концентрации** ***с*****($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)= 0,1 моль/$дм^3$** готовят из стандарт-титра (фиксанала) или ГСО состава раствора тиосульфата натрия в соответствии с инструкцией по приготовлению растворов из фиксаналов или ГСО, при необходимости разбавляя до требуемой концентрации.

Используют обессоленную воду, предварительно освобожденную от CO_2 кипячением, а затем охлажденную в колбе, защищенной от попадания CO_2.

Против действия угольной кислоты рекомендуется добавить 100 – 150 мг химически чистой соды на 1 дм^3 раствора.

Раствор тиосульфата сохраняют в темной склянке с плотно закрывающейся пробкой, изолированной от нагревания. В случае помутнения раствора его следует вылить, тщательно пропарить склянку и заполнить свежим раствором.

Проверку титра раствора тиосульфата проводят не реже 1 раза в месяц. В том случае, если величина его изменилась более чем на 1 %, необходимо приготовить свежий раствор.

8.2.10 **Раствор тиосульфата натрия молярной концентрации *с* ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)= 0,01 моль/дм^3**

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10,0 см^3 раствора тиосульфата натрия молярной концентрации *с* ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)=0, 1 моль/дм^3 и доводят объем до метки обессоленной водой.

Раствор должен быть свежеприготовленным.

8.2.11 **Раствор крахмала с массовой долей 1%**

Навеску 1,0 г крахмала растворяют примерно в 20 см^3 обессоленной воды и вливают полученный раствор в 80 см^3 кипящей обессоленной воды. Реактив хранят в склянке из темного стекла. Срок хранения раствора 2 суток.

8.2.12 **Раствор натрия гидроокиси молярной концентрации *с* ($NaOH$) = 1 моль/дм^3**

4,0 г $NaOH$ растворяют в 96 см^3 обессоленной воды, освобожденной от угольной кислоты по ГОСТ 4517: воду в колбе нагревают до кипения и кипятят в течение 30 мин (до появления крупных пузырей), затем колбу закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка, соединенная с помощью резиновой трубки с промывной склянкой с раствором гидроксида калия или гидроксида натрия с массовой долей 20 %.

Раствор должен храниться в полиэтиленовом сосуде с плотно пригнанной пробкой, исключающей попадание угольной кислоты. Раствор устойчив.

8.2.13 **Хромовую смесь** готовят по ГОСТ 4517:

9,20 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), растертого в порошок, помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 100 см^3 концентрированной серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане, помешивая стеклянной палочкой до полного растворения бихромата калия. Хромовую смесь хранят в посуде со стеклянной пробкой. Смесь пригодна до тех пор, пока она не приобретет зелёный цвет.

8.2.14 **Приготовление раствора сульфаминовой кислоты с массовой долей 5%**

Навеску 5,0 г сульфаминовой кислоты растворяют в 95 $см^3$ обессоленной воды. Раствор устойчив.

9 ПОДГОТОВКА ПРИБОРА

Подготовку фотоэлектроколориметра или спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

10 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРАЗИНА

10.1 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Метод основан на взаимодействии гидразина с парадиметиламинобензальдегидом с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-желтый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации гидразина, измеряют при длине волны 440 нм.

Чувствительность определения гидразина составляет 0,2 мкг в пробе, что составляет 5 $мкг/дм^3$ при объеме исследуемой воды 40 $см^3$.

10.2 ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

10.2.1 В двенадцать мерных колб (по две колбы для раствора каждой концентрации) вместимостью по 50 $см^3$ вводят мерной пипеткой 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ рабочего раствора гидразина концентрацией 1 $мг/дм^3$. Обессоленной водой доливают примерно до 30 $см^3$, приливают по 2,5 $см^3$ раствора парадиметиламинобензальдегида. Раствор хорошо перемешивают, доводят обессоленной водой до метки и вновь перемешивают. Получают шкалу градуировочных растворов, соответствующих содержанию гидразина 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг или в расчете на 40 $см^3$ пробы: 5, 10, 25, 50, 125 и 200 $мкг/дм^3$ (по два раствора каждой концентрации).

Раствор перемешивают и оставляют на 2 – 3 мин для развития окраски.

Шкала градуировочных растворов может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах. Одновременно готовят 3 – 4 холостых раствора: вносят те же реактивы, но без рабочего раствора гидразина.

10.2.2 На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 440 нм в кюветах с расстоянием между гранями 10 или 30 мм измеряют оптическую плотность 3 – 4 холостых растворов в сравнении с обессоленной

водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности $A_{хол}$.

10.2.3 Аналогично измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в сравнении с обессоленной водой. Для каждого из двух полученных результатов параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение A_i.

10.2.4 Рассчитывают значения оптической плотности каждого градуировочного раствора с учетом холостого опыта ($A_i - A_{хол}$).

10.2.5 Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию гидразина C_i, мкг или C_i, мкг/дм^3 (при условии, что объем проб воды, взятый для анализа, имеет постоянное значение), а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом холостого опыта – ($A_i - A_{хол}$).

Примечание – Допускается проводить измерение оптической плотности градуировочных растворов в сравнении с холостым раствором.

Допускается вычисление результатов с помощью градуировочного коэффициента, который является средним арифметическим значения величин, определенных по формуле: $C_i/(A_i - A_{хол})$

10.2.6 Контроль стабильности градуировочного графика проводят не реже одного раза в квартал или при смене партии реактивов, а также после ремонта спектрофотометра. Для этого анализируют вновь приготовленные градуировочные растворы, массовая концентрация гидразина в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Например, растворы с массовой концентрацией гидразина 4; 20 и 400 мкг/дм^3. Градуировочный график считается пригодным, если отклонение среднего результата анализа, найденного по двум параллельным определениям от истинного значения массовой концентрации этого раствора составляет:

в диапазоне концентраций от 4 до 20 мкг/дм^3 вкл не более 20 %;

в диапазоне концентраций более 20 мкг/дм^3 не более 5 %.

Относительное отклонение рассчитывают по формуле: $\delta = \frac{|C_{введ} - \overline{C}_{найд}|}{C_{введ}} 100\%$

В противном случае строят новый градуировочный график.

10.3 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ

Одновременно проводят подготовку двух параллельных проб.

10.3.1 В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 40,0 $см^3$ исследуемой воды. Если массовая концентрация гидразина больше 0,15 $мг/дм^3$ (150 $мкг/дм^3$), то на анализ берут меньший объем, доливают обессоленной водой до 40 $см^3$ и тщательно перемешивают. Затем приливают 2,5 $см^3$ раствора парадиметиламинобензальдегида и доливают до метки обессоленной водой. Раствор перемешивают и оставляют стоять 2 – 3 мин для развития окраски.

10.3.2 Одновременно готовят 3 – 4 холостые пробы: вносят те же реактивы, но без исследуемой воды.

10.3.3 На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 440 нм измеряют оптическую плотность пробы анализируемой воды A_i и холостой пробы $A_{хол}$ в сравнении с обессоленной водой

10.3.4 Вычисляют оптическую плотность анализируемой пробы с учетом холостой пробы $(A_i - A_{хол})$.

Примечание – Допускается проводить измерение оптической плотности пробы в сравнении с холостой пробой.

10.3.5 Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы.

10.3.6 Измерение массовой концентрации гидразина при наличии в воде веществ, образующих с парадиметиламинобензальдегидом окрашенные соединения, проводят следующим образом:

в одну из двух параллельных проб вводят несколько капель раствора йода до появления желтоватой окраски (для разрушения гидразина), через минуту избыток йода связывают добавлением раствора тиосульфата до обесцвечивания пробы. Вводить значительные количества йода и оставлять пробу, содержащую йод, на продолжительное время не следует, так как образующиеся в щелочной среде йодноватистая и йодноватая кислоты окисляют парадиметиламинобензальдегид с образованием окрашенных в желтый и коричневый цвета соединений. Затем к обеим пробам добавляют по 2,5 $см^3$ раствора парадиметиламинобензальдегида и доливают до метки обессоленной водой. Раствор перемешивают и оставляют стоять 2 – 3 мин для развития окраски.

Оптическую плотность пробы, в которую не добавлялся йод и тиосулфат, измеряют по отношению к пробе, обработанной йодом и тиосульфатом (холостая проба).

10.3.6 **(Измененная редакция, Изм. № 1)**

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

11.1 По градуировочному графику «**оптическая плотность / $C_{гидр}$, мкг**» или с помощью градуировочного коэффициента находят содержание гидразина в анализируемом растворе C_t, мкг;

Вычисляют массовую концентрацию гидразина в анализируемой пробе

в мкг/дм^3 по формуле: $X_t = \frac{C_t \cdot 1000}{V}$,

в мг/дм^3 по формуле: $X_t = \frac{C_t}{V}$,

где C_t – содержание гидразина, мкг, найденное по градуировочному графику;

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

11.2 По градуировочному графику «**оптическая плотность / $C_{гидр}$, мкг/дм^3**» или с помощью градуировочного коэффициента находят концентрацию гидразина в анализируемой пробе C_t, мкг/дм^3 (непосредственно или с учетом разбавления, если анализировалась проба объемом менее 40 см^3).

11.3 Вычисления проводят для каждой из двух параллельных проб, получая X_1 и X_2 соответственно.

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:

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

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

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

12.3 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

Диапазон концентраций, мкг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение между двумя результатами анализа) $r_{отн}$, %	Относительное значение критической разности для трех результатов анализа $CR^{(3)}_{0\,95\ отн}$, %
От 4 до 10	39	46
Св.10 до 20 вкл.	31	36
Св 20 до 400 вкл.	11	13

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

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

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

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

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

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

12.7 Если условие (4) 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:

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

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 P=0,95

Диапазон концентраций, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), $R_{отн}\overline{\overline{X}},\%$
От 4 до 10 вкл.	56
Св. 10 до 20 вкл.	45
Св 20 до 400 вкл.	20

14 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

Значение Δ рассчитывают по формуле:

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

где $\pm\delta$ – относительное значение показателя точности методики, приведенное 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:

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

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

14.3 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.

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 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 (K_k) и сравнения результата процедуры с нормативом контроля (K)

15.2.3. 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.

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 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 КОНТРОЛЯ

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, получаемых по методике.

15.3.2 Получают результат анализа в соответствии с разделами 10,11 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)).

15.3.3. 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 гидразина в образце для контроля; С – аттестованное значение концентрации гидразина в образце для контроля.

15.3.4. Норматив контроля (К) 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).

15.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\left|K_k\right| \leq K \quad . \quad (14)$$

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 гидразина на уровне нижней границы диапазона концентраций, установленного методикой анализа (менее 0,004 мг/дм^3 (4 мкг/дм^3)), то эта рабочая проба с введённой добавкой гидразина $C_д$ может служить образцом для контроля с

аттестованным значением $C_д$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично с п.п. 15.3.2 – 15.3.5. В этом случае результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации гидразина в образце для контроля, $C_д$ – 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 гидразина 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 гидразина $C_д$, величина добавки должна составлять
(50 – 200) % от содержания гидразина в пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности проводят анализ пробы с введённой добавкой гидразина.

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

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 гидразина 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)).

15.4.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

15.4.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л\,Xп+д} + \Delta^2_{л\,Xп}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (17)$$

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

$$\Delta_{л Хп+д} = 0{,}01 \cdot \delta_{л} \cdot \overline{X}_{п+д} , \qquad \text{мг/дм}^3, \tag{18}$$

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

$$\Delta_{Л\,Хп} = 0{,}01 \cdot \delta_{Л} \cdot \overline{X}_{п}, \qquad \text{мг/дм}^3, \tag{19}$$

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

15.4.5 Реализация решающего правила контроля.

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

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] Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01-1,00 ТУ 64-1-3329-81

[2] Парадиметиламинобензальдегид ТУ 6-09-3272-77

[3] Натрия тиосульфат, стандарт-титр ТУ 2642-001-33813273-97

[4] Йод кристаллический, стандарт-титр ТУ 6-09-2545-77

[5] Кислота сульфаминовая ТУ 2121-083-05800142-2001

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

ГОСТ 4204–77 Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4461–77 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 4328–77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4220–78 Калий двухромовокислый. Технические условия.

ГОСТ 4328–77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4517–87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 5841–74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 12083–78 Фотоэлектроколориметры.

ГОСТ14262–77 Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 20903–75 Кюветы прямоугольные кварцевые для спектрофотометров. Основные размеры. Технические требования.

ГОСТ 2259–76 Реактивы. Гидразин солянокислый. Технические условия.

ГОСТ 10163–76 Крахмал растворимый. Технические условия.

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

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

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 29251–91 (ИСО 385–1–84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

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

© ООО «Сиб-СТРИМ»
sibstream@mail.ru

gost.e-ecolog.ru