

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»
(АО «ВНИИНМ»)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор научно-
исследовательского

метрологического отделения –

руководитель Провайдера МСИ

В.Б. Горшков

2023 г.



ОТЧЕТ №532/997-2023

**О ПРОВЕДЕНИИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ
ИСПЫТАНИЙ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ СУЛЬФАТОВ, НИТРАТОВ, ХЛОРИДОВ
В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

П.МСИ.МКАН.ОСИ-531/031-2023

(ОКОНЧАТЕЛЬНЫЙ)

Москва 2023

Содержание

Введение	3
1 Определяемые параметры (показатели).....	3
2 Образцы для проверки квалификации.....	3
3 Методы (методики) измерений	6
4 Анализ результатов измерений	6
5 Выводы	10
6 Контактные сведения о Провайдере МСИ.....	10
7 Конфиденциальность	10

Введение

Проведены межлабораторные сличительные испытания (МСИ) по контролю качества измерений массовой концентрации сульфатов, нитратов, хлоридов в водных растворах в водных средах.

МСИ проведены в соответствии с планом проведения МСИ Провайдера на 2023 год.

Принять участие в данных МСИ могли любые лаборатории, компетентные в измерениях массовой концентрации анионов в водных растворах.

1 Определяемые параметры (показатели)

Объект измерения: водные среды (обессоленные, контурные воды).

Определяемый параметр:

- массовая концентрация сульфатов;
- массовая концентрация нитратов;
- массовая концентрация хлоридов.

Образцы для проверки квалификации (ОПК): образцы, приготовленные из ГСО 7279-96, ГСО 7280-96. ГСО 7281-96.

Диапазоны измерений: от 50 до 100 мкг/дм³.

2 Образцы для проверки квалификации

ОПК изготовлены в соответствии с техническим заданием ТЗ №505/532-68-23.

В качестве исходных материалов для изготовления ОПК использованы:

- ГСО	7279-96	с	массовой	концентрацией
сульфат-ионов (500 ± 5) мг/дм ³ ;				
- ГСО	7281-96	с	массовой	концентрацией
нитрат-ионов ($443,00 \pm 4,43$) мг/дм ³ ;				
- ГСО	7280-96	с	массовой	концентрацией
хлорид-ионов (1000 ± 6) мг/дм ³ .				

Процедура приготовления растворов ГСО из сухих таблеток осуществлялась согласно инструкции по применению, указанных в паспортах ГСО.

Для приготовления исходного раствора ОПК нитрат-ионов и сульфат-ионов пипетками вместимостью ($10,00 \pm 0,04$) см³ отобрали аликвоты соответствующего раствора ГСО объемом 10 см³ в мерные колбы вместимостью ($250,0 \pm 0,3$) см³. Для приготовления исходного раствора ОПК хлорид-ионов пипеткой вместимостью ($5,00 \pm 0,03$) см³ отобрали аликвоту объемом 5 см³ раствора ГСО в мерную колбу вместимостью ($250,0 \pm 0,3$) см³. В каждом случае пипетки промыли тремя порциями деионизированной воды, перенося промывные воды в соответствующие колбы. Далее растворы в колбах довели деионизированной водой до метки, плотно закрыли пробками и тщательно перемешали. Полученные исходные растворы ОПК разлили пипетками вместимостью 20 см³ в ампулы объемом 20 см³.

Исходные растворы ОПК были расфасованы и запаяны в стеклянные ампулы. Каждая ампула была снабжена этикеткой, на которой указывается наименование Программы МСИ, шифр ОПК, объем ОПК.

Приготовление ОПК для анализа проводилось силами испытательных лабораторий (ИЛ), согласно Задания на измерение, из предоставленного исходных растворов ОПК, запаянных в ампулы.

Приписанное значение полученного ОПК и его стандартная неопределенность составили (Протокол определения приписанного значения № 532/996-2023):

- $(80,0 \pm 1,2)$ мкг/дм³ - для раствора сульфат-ионов;
- $(70,9 \pm 1,1)$ мкг/дм³ - для раствора нитрат-ионов;
- $(80,0 \pm 1,0)$ мкг/дм³ - для раствора хлорид-ионов.

Прослеживаемость приписанного значения обеспечивалась применением государственных стандартных образцов утвержденного типа (ГСО 7279-96, ГСО 7280-96, ГСО 7281-96), калиброванных мер вместимости (ГОСТ 29169-91, ГОСТ 1770-74) и своевременно поверенным измерительным оборудованием. Передача размера осуществлена от первичного эталона единицы массы ГЭТ 3-2020 в соответствии с «Государственной поверочной схемой для средств измерения массы», утвержденной Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04.07.2022 № 1622.

Однородность ОПК обеспечена процедурой приготовления из одного раствора.

Стабильность метрологических характеристик ОПК была обеспечена приготовлением раствора ОПК непосредственно перед измерением. Исходный раствор ОПК хранился в герметичной упаковке (запаянных ампулах), исключая возможность изменения метрологических характеристик в течение проведения Программы МСИ.

3 Методы (методики) измерений

При проведении Программы МСИ участники не были ограничены в выборе метода (методики) измерения.

Всеми участниками использовалось СТО 1.1.1.07.003.0727-2014 «Методика выполнения измерений массовых концентраций анионов в высокочистых водных средах АЭС с РБМК и ВВЭР методом ионной хроматографии».

4 Анализ результатов измерений

Обработка полученных результатов измерений производилась в соответствии с требованиями и с использованием алгоритмов, описанных в ГОСТ Р 50779.60-2017.

Для каждого результата измерений рассчитывалась величина статистического критерия (E_n) по формуле

$$(E_n)_i = \frac{x - X_i}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}, \quad (1)$$

где X_i – i -ый результат измерения;

x – приписанное значение ОПК;

U_x – заявленное лабораторией значение расширенной неопределенности результата измерения, соответствующее погрешности результата при доверительной вероятности $P=0,95$;

U_X – расширенная неопределенность приписанного значения ОПК, соответствующая погрешности результата при доверительной вероятности $P=0,95$.

Если выполняется неравенство $|(E_n)_i| \leq 1$, i -тый результат лаборатории считается удовлетворительным в границах заявленных погрешностей (неопределенности).

Если $|(E_n)_i| > 1$, i -тый результат лаборатории считается неудовлетворительным.

Результаты расчета E_n при определении массовых концентраций анионов в водных растворах представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Анализ результатов измерения массовой концентрации хлорид-ионов в водных растворах по E_n -критерию

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность (неопределенность) лаборатории, мкг/дм ³	E_n	Вывод по E_n
1	МКАн.ОСИ.Х031-1	80	1,0	75	25	0,20	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.Х031-2	80	1,0	81	28	-0,040	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.Х031-3	80	1,0	82	28	-0,07	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.Х031-3	80	1,0	81	28	-0,040	Удовлетворительно
5	МКАн.ОСИ.Х031-4	80	1,0	79	27	0,040	Удовлетворительно

Таблица 2 – Анализ результатов измерения массовой концентрации нитрат-ионов в водных растворах по E_n -критерию

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность (неопределенность) лаборатории, мкг/дм ³	E_n	Вывод по E_n
1	МКАн.ОСИ.Н031-1	70,9	1,1	76	26	-0,20	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.Н031-3	70,9	1,1	74	25	-0,12	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.Н031-3	70,9	1,1	80	27	-0,35	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.Н031-4	70,9	1,1	85	29	-0,5	Удовлетворительно

Таблица 3 – Анализ результатов измерения массовой концентрации сульфат-ионов в водных растворах по E_n -критерию

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность (неопределенность) лаборатории, мкг/дм ³	E_n	Вывод по E_n
1	МКАн.ОСИ.С031-1	80	1,2	77	26	0,12	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.С031-2	80	1,2	80	27	0,00	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.С031-3	80	1,2	72	24	0,35	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.С031-4	80	1,2	75	26	0,19	Удовлетворительно
5	МКАн.ОСИ.С031-4	80	1,2	76	26	0,15	Удовлетворительно

По результатам анализа статистического критерия для каждого аниона все полученные результаты удовлетворяют E_n -критерию.

Вторым критерием оценки качества результатов измерений, проведенных лабораторией, на основе единичных результатов измерений является Z-индекс. На основе результатов измерений вычисляется значение Z-индекса для каждого полученного от лаборатории результата измерений по формуле (2):

$$Z = \frac{X-A}{\sigma(\Delta_d)}, \quad (2)$$

где X – результат измерений;

A – приписанное значение ОПК для определяемого показателя;

$\sigma(\Delta_d)$ – среднее квадратическое отклонение погрешности, установленной для методики измерений, равное $\Delta/2$ (РМГ-103-2010 ГСИ).

Заключение о качестве результатов измерений контролируемого объекта по каждому определяемому показателю делали на основе сравнения значения $|Z|$ с установленными нормативами контроля:

– при $|Z| \leq 2$ качество результатов измерений признают удовлетворительным;

– при $2 < |Z| \leq 3$ качество результатов измерений признают сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;

– при $|Z| > 3$ качество результатов измерений признают неудовлетворительным.

Результаты расчета Z-индекса для результатов измерений массовых концентраций анионов в водных растворах представлены в таблицах 4-6.

Таблица 4 – Анализ результатов измерения массовой концентрации хлорид-ионов в водных растворах по Z-индексу

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность неопределенность лаборатории, мкг/дм ³	Z	Вывод по Z
1	МКАн.ОСИ.Х031-1	80	1,0	75	25	0,40	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.Х031-2	80	1,0	81	28	0,08	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.Х031-3	80	1,0	82	28	0,14	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.Х031-3	80	1,0	81	28	0,08	Удовлетворительно
5	МКАн.ОСИ.Х031-4	80	1,0	79	27	0,08	Удовлетворительно

Таблица 5 – Анализ результатов измерения массовой концентрации нитрат-ионов в водных растворах по Z-индексу

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность (неопределенность) лаборатории, мкг/дм ³	Z	Вывод по Z
1	МКАн.ОСИ.Н031-1	70,9	1,1	76	26	0,40	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.Н031-3	70,9	1,1	74	25	0,25	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.Н031-3	70,9	1,1	80	27	0,7	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.Н031-4	70,9	1,1	85	29	1,0	Удовлетворительно

Таблица 6 – Анализ результатов измерения массовой концентрации сульфат-ионов в водных растворах по Z-индексу

№ п/п	Шифр образца	Приписанное значение ОПК, мкг/дм ³	Стандартная неопределенность приписанного значения ОПК, мкг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мкг/дм ³	Погрешность (неопределенность) лаборатории, мкг/дм ³	Z	Вывод по Z
1	МКАн.ОСИ.С031-1	80	1,2	77	26	0,24	Удовлетворительно
2	МКАн.ОСИ.С031-2	80	1,2	80	27	0,0	Удовлетворительно
3	МКАн.ОСИ.С031-3	80	1,2	72	24	0,7	Удовлетворительно
4	МКАн.ОСИ.С031-4	80	1,2	75	26	0,40	Удовлетворительно
5	МКАн.ОСИ.С031-4	80	1,2	76	26	0,35	Удовлетворительно

Результаты анализа Z-индекса в целом коррелируют с результатами анализа по статистическому критерию.

5 Выводы

По результатам проведенных межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений сульфат-ионов, нитрат-ионов и хлорид-ионов в водных растворах все участники подтвердили удовлетворительное качество проводимых измерений.

6 Контактные сведения о Провайдере МСИ

Провайдер МСИ (АО «ВНИИНМ»), аккредитованный в национальной системе аккредитации (уникальный номер записи в реестре аккредитованных лиц №RA.RU.430166).

123060, Москва, а/я 369, АО «ВНИИНМ»; тел./факс: 8 (499) 190-23-25.

Руководитель Провайдера МСИ – директор научно-исследовательского метрологического отделения АО «ВНИИНМ» Горшков В.Б.

Координатор программы – начальник лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля АО «ВНИИНМ» Максимова И.М.

7 Конфиденциальность

Конфиденциальность обеспечивается в соответствии с РК-505-3-2023, разработанным Провайдером МСИ. Идентичность участников МСИ является строго конфиденциальной информацией и известна только ограниченному числу лиц, принимавших участие в организации МСИ.

Координатор программы МСИ,
начальник лаборатории метрологического
обеспечения аналитического контроля, к.х.н.

Начальник лаборатории ядерной метрологии

Ответственный исполнитель,
ведущий инженер-технолог
лаборатории метрологического обеспечения
аналитического контроля

 И.М. Максимова
 М.А. Илюхина

 Е.М. Алекминский

Конец отчета