

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
_____ 2022 г.



ОТЧЕТ 532/908-2022

О ПРОВЕДЕНИИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ
ИСПЫТАНИЙ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ СУЛЬФАТОВ,
НИТРАТОВ, ХЛОРИДОВ В ОБЕССОЛЕННЫХ, КОНТУРНЫХ ВОДАХ
П.МСИ.МКАН-532/031-2021»

МОСКВА 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Образцы для контроля.....	3
2 Анализ методов (методик) измерений и испытаний.....	3
3 Анализ результатов исследований.....	4
4 Выводы.....	11
5 Заключение	12
6 Контактные сведения о провайдере МСИ.....	12
7 Конфиденциальность.....	12
Приложение 1	13

ВВЕДЕНИЕ

Целью межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) являлась оценка качества измерений массовой концентрации солей (хлоридов, сульфатов, нитратов) присутствующих в особочистых водах атомных электростанций с различными типами реакторов.

Проведение МСИ осуществлялось по согласованию с АО «Концерн Росэнергоатом» на основании заявок от организаций-участниц. Полный список участников приведен в Приложении 1 (шифры лабораторий не соответствуют номерам участников в списке).

1 Образцы для контроля

В качестве ОК при проведении МСИ используются государственные стандартные образцы утвержденного типа ГСО 7279-96, 7280-96, 7281-96.

Дополнительная проверка материала на межэкземплярную однородность не производится, т.к. это обеспечивается процедурой приготовления материала ОК (водные растворы). Приписанное значения массовой концентрации в ОК и значение расширенной неопределенности приписанного значения при коэффициенте охвата $k = 2$, что соответствует доверительным границам суммарной погрешности (при $P = 0,95$) устанавливается расчетным методом по процедуре приготовления ОК силами Провайдера.

Прослеживаемость приписанного значения обеспечивается применением стандартных образцов утвержденного типа, калиброванных мер вместимости и своевременно поверенным измерительным оборудованием. Процедуры поверки СИ соответствуют государственным поверочным схемам.

Стабильность материала ОК обеспечивается сроком годности используемых ГСО.

2 Анализ методов (методик) измерений и испытаний

Для определения сульфатов, хлоридов и нитратов в обессоленных, контурных водах в основном была использована методика определения массовой концентрации анионов в особо чистых водах атомных электростанций СТО 1.1.1.07.003.0252-2014 Методика измерений массовых концентраций анионов в высокочистых водных средах АЭС с РБМК и ВВЭР методом ионной хроматографии.

3 Анализ результатов исследований

Каждая организация-участник получила комплект ОК и задание на измерение.

Анализ результатов участников проводился по Z-индексу и по статистическому критерию, с учетом погрешности, заявленной лабораторией.

3.1 Анализ результатов измерения по Z -индексу

Расчет Z-индекса для оценки качества результатов измерений проводился по формуле:

$$Z = \frac{\bar{X}_i - X_{OK}}{\sigma(\delta)}, \quad (1)$$

где \bar{X}_i – среднее арифметическое двух параллельных измерений показаний дозиметров (результат измерения лаборатории);

X_{OK} – аттестованное значение ОК для определяемого показателя;

$\sigma(\delta)$ – среднее квадратическое отклонение погрешности, установленной для методики измерений, что соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$ и равное $\Delta/2$ (РМГ-103-2010 ГСИ).

Результаты расчета Z-индексов по каждому определяемому параметру приведены в таблицах 1 – 3.

Таблица 1 – Оценка результатов МСИ определения массовой концентрации сульфатов по Z-индексу

Шифр участника	Приписанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приписанного значения Δ, мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	Z-индекс	Результат
1	80	1	81	28	0,07	Удовлетворительно
2	80	1	81	28	0,07	Удовлетворительно
3	80	1	79	27	0,07	Удовлетворительно
4	80	1	78	27	0,15	Удовлетворительно
5	80	1	80	28	0	Удовлетворительно
6	80	1	80	29	0	Удовлетворительно
7	80	1	80	28	0	Удовлетворительно
8	80	1	78	28	0,14	Удовлетворительно
9	80	1	74	25	0,47	Удовлетворительно
10	80	1	75	26	0,38	Удовлетворительно
11	80	1	81	26	0,08	Удовлетворительно
12	80	1	86	29	0,41	Удовлетворительно
13	80	1	75	26	0,38	Удовлетворительно
14	80	1	78	27	0,15	Удовлетворительно
15	80	1	78	27	0,15	Удовлетворительно
16	80	1	78	26	0,15	Удовлетворительно
17	80	1	71,3	19,96	0,85	Удовлетворительно
18	80	1	71,32	24,25	0,70	Удовлетворительно

Таблица 2 – Оценка результатов МСИ определения массовой концентрации хлоридов по Z-индексу

Шифр участника	Приписанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приписанного значения Δ, мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	Z-индекс	Результат
1	2	3	4	5	6	7
1	80,0	0,8	80	28	0	Удовлетворительно
2	80,0	0,8	80	28	0	Удовлетворительно
3	80,0	0,8	82	28	0,14	Удовлетворительно
4	80,0	0,8	82	28	0,14	Удовлетворительно
5	80,0	0,8	80	29	0	Удовлетворительно
6	80,0	0,8	79	28	0,07	Удовлетворительно

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
7	80,0	0,8	79	28	0,07	Удовлетворительно
8	80,0	0,8	78	28	0,14	Удовлетворительно
9	80,0	0,8	71	24	0,74	Удовлетворительно
10	80,0	0,8	76	26	0,30	Удовлетворительно
11	80,0	0,8	82	26	0,15	Удовлетворительно
12	80,0	0,8	85	29	0,34	Удовлетворительно
13	80,0	0,8	79	28	0,07	Удовлетворительно
14	80,0	0,8	82	28	0,14	Удовлетворительно
15	80,0	0,8	81	28	0,07	Удовлетворительно
16	80,0	0,8	78	26	0,15	Удовлетворительно
17	80,0	0,8	80,35	22,5	0,03	Удовлетворительно
18	80,0	0,8	76,33	26	0,28	Удовлетворительно

Таблица 3 – Оценка результатов МСИ определения массовой концентрации нитратов по Z-индексу

Шифр участника	Приписанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приписанного значения Δ , мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	Z-индекс	Результат
1	88,6	1,3	89	35	0,02	Удовлетворительно
2	88,6	1,3	89	35	0,02	Удовлетворительно
3	88,6	1,3	87	30	0,10	Удовлетворительно
4	88,6	1,3	87	30	0,10	Удовлетворительно
5	88,6	1,3	87	35	0,09	Удовлетворительно
6	88,6	1,3	87	35	0,09	Удовлетворительно
7	88,6	1,3	89	35	0,02	Удовлетворительно
8	88,6	1,3	84	30	0,30	Удовлетворительно
9	88,6	1,3	95	32	0,39	Удовлетворительно
10	88,6	1,3	89	30	0,03	Удовлетворительно
11	88,6	1,3	84	27	0,33	Удовлетворительно
12	88,6	1,3	84	29	0,31	Удовлетворительно
13	88,6	1,3	88	30	0,04	Удовлетворительно
14	88,6	1,3	90	35	0,08	Удовлетворительно
15	88,6	1,3	80	27	0,62	Удовлетворительно
16	88,6	1,3	84	29	0,31	Удовлетворительно
17	88,6	1,3	83,2	23,3	0,45	Удовлетворительно
18	88,6	1,3	195,38	54,71	3,82	Не удовлетворительно

Заключение о качестве результатов измерений сделаны 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.

3.2 Анализ результатов исследований по статистическому критерию

Анализ результатов участников проводился по статистическому критерию.

Для каждого участника рассчитывалось значение величины (E_i) (ИСО/МЭК 43-1:1997):

$$E_i = \frac{\bar{X}_i - A}{\sqrt{\Delta_{\bar{X}_i}^2 + \Delta_{OK}^2}},$$

где \bar{X}_i - результат измерения ОК лабораторией;

A – приписанное значение ОК;

$\Delta_{\bar{X}_i}$ – абсолютное значение погрешности измерения ОК лабораторией;

Δ_A - абсолютное значение неопределенности приписанного значения ОК.

Если $|E_i| \leq 1$, результат i -той лаборатории считается удовлетворительным в границах заявленных погрешностей.

Если $|E_i| > 1$, результат i -той лаборатории считается неудовлетворительным.

На диаграммах каждый результат представлен с указанием границ погрешности измерений, заявленных лабораторией.

Центральной линией на диаграммах обозначено аттестованное значение ОК, интервал, ограниченный красными линиями – границы погрешности установленного аттестованного значения.

Результаты измерений, погрешности которого имеют пересечения с приписанным значением ОК и удовлетворяют критерию E_i могут считаться удовлетворительными в границах заявленных погрешностей.

Результаты по данной статистической модели по каждому определяемому компоненту для каждой лаборатории приведены на диаграммах (рис. 1 – 3) и в таблицах 4 – 6.

Таблица 4 – Оценка результатов определения массовой концентрации сульфатов по E-индексу

Шифр участника	Приписанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приписанного значения Δ , мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	E-индекс	Результат
1	80	1	81	28	0,04	Удовлетворительно
2	80	1	81	28	0,04	Удовлетворительно
3	80	1	79	27	0,04	Удовлетворительно
4	80	1	78	27	0,07	Удовлетворительно
5	80	1	80	28	0	Удовлетворительно
6	80	1	80	29	0	Удовлетворительно
7	80	1	80	28	0	Удовлетворительно
8	80	1	78	28	0,07	Удовлетворительно
9	80	1	74	25	0,24	Удовлетворительно
10	80	1	75	26	0,19	Удовлетворительно
11	80	1	81	26	0,04	Удовлетворительно
12	80	1	86	29	0,21	Удовлетворительно
13	80	1	75	26	0,19	Удовлетворительно
14	80	1	78	27	0,07	Удовлетворительно
15	80	1	78	27	0,07	Удовлетворительно
16	80	1	78	26	0,08	Удовлетворительно
17	80	1	71,3	19,96	0,44	Удовлетворительно
18	80	1	71,32	24,25	0,36	Удовлетворительно

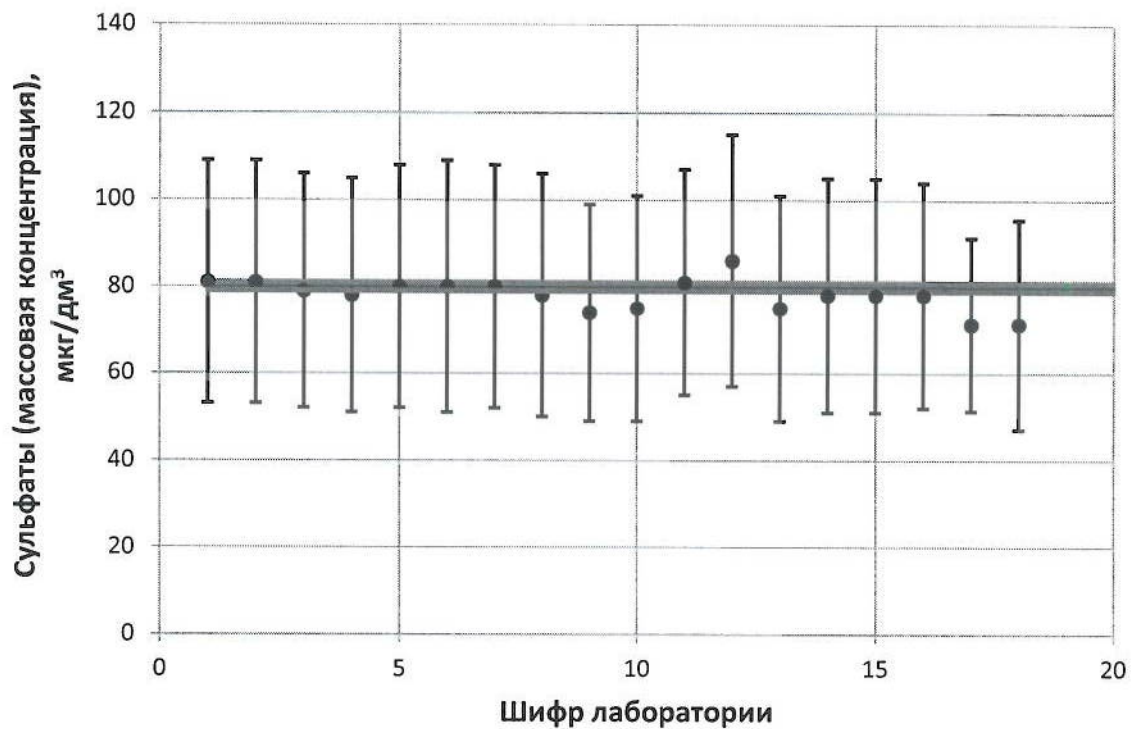


Рис. 1 Результаты определения массовой концентрации сульфатов при приписанном значении ОК (80 ± 1) мкг/дм³

Таблица 5 – Оценка результатов определения массовой концентрации хлоридов по E-индексу

Шифр участника	Приписанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приписанного значения Δ, мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	E-индекс	Результат
1	2	3	4	5	6	7
1	80	0,8	80	28	0	Удовлетворительно
2	80	0,8	80	28	0	Удовлетворительно
3	80	0,8	82	28	0,07	Удовлетворительно
4	80	0,8	82	28	0,07	Удовлетворительно
5	80	0,8	80	29	0	Удовлетворительно
6	80	0,8	79	28	0,04	Удовлетворительно
7	80	0,8	79	28	0,04	Удовлетворительно
8	80	0,8	78	28	0,07	Удовлетворительно
9	80	0,8	71	24	0,37	Удовлетворительно
10	80	0,8	76	26	0,15	Удовлетворительно
11	80	0,8	82	26	0,08	Удовлетворительно
12	80	0,8	85	29	0,17	Удовлетворительно
13	80	0,8	79	28	0,04	Удовлетворительно

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
14	80	0,8	82	28	0,07	Удовлетворительно
15	80	0,8	81	28	0,04	Удовлетворительно
16	80	0,8	78	26	0,08	Удовлетворительно
17	80	0,8	80,35	22,5	0,02	Удовлетворительно
18	80	0,8	76,33	26	0,14	Удовлетворительно

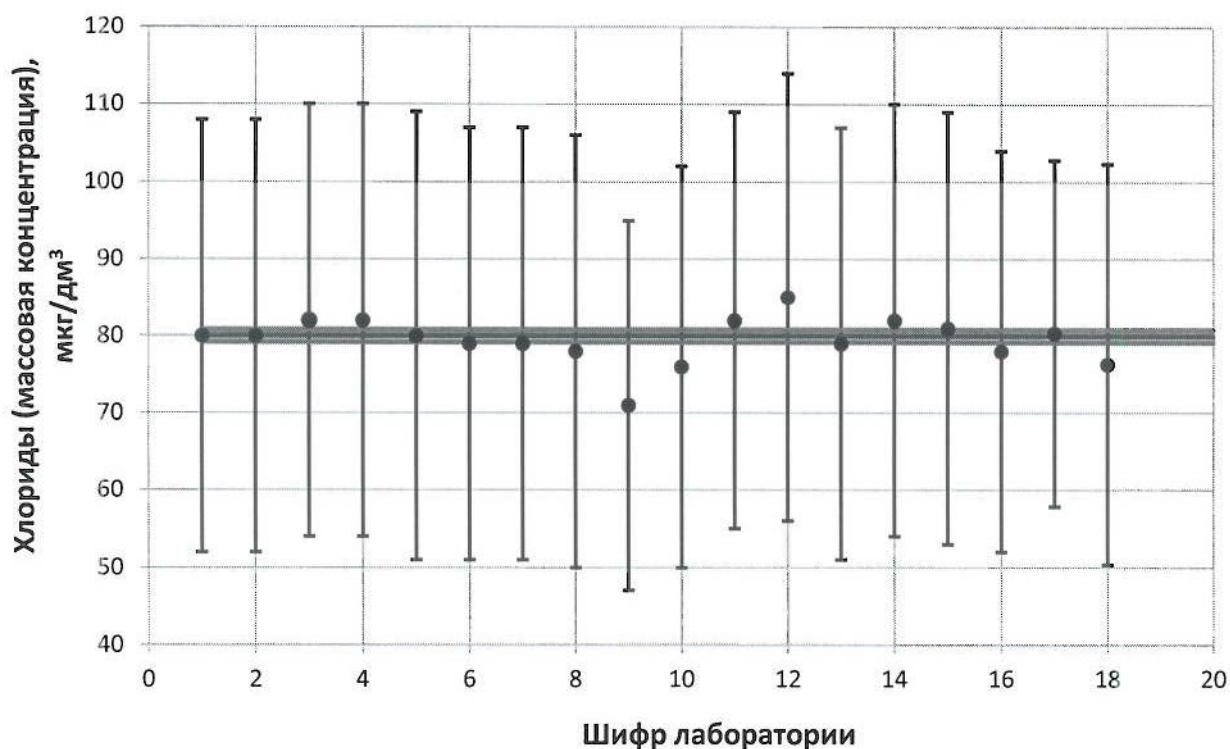


Рис. 2 Результаты определения массовой концентрации хлоридов при приспанном значении ОК ($80,0 \pm 0,8$) мкг/дм³

Таблица 6 – Оценка результатов определения массовой концентрации нитратов по E-индексу

Шифр участника	Приспанное значение массовой концентрации, мкг/дм ³	Абсолютное значение неопределенности приспанного значения Δ, мкг/дм ³	Результат измерения участника, мкг/дм ³	Погрешность результата измерения участника, мкг/дм ³	E-индекс	Результат
1	2	3	4	5	6	7
1	88,6	1,3	89	35	0,01	Удовлетворительно
2	88,6	1,3	89	35	0,01	Удовлетворительно
3	88,6	1,3	87	30	0,05	Удовлетворительно
4	88,6	1,3	87	30	0,05	Удовлетворительно
5	88,6	1,3	87	35	0,05	Удовлетворительно

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7
6	88,6	1,3	87	35	0,05	Удовлетворительно
7	88,6	1,3	89	35	0,01	Удовлетворительно
8	88,6	1,3	84	30	0,15	Удовлетворительно
9	88,6	1,3	95	32	0,20	Удовлетворительно
10	88,6	1,3	89	30	0,01	Удовлетворительно
11	88,6	1,3	84	27	0,17	Удовлетворительно
12	88,6	1,3	84	29	0,17	Удовлетворительно
13	88,6	1,3	88	30	0,02	Удовлетворительно
14	88,6	1,3	90	35	0,04	Удовлетворительно
15	88,6	1,3	80	27	0,32	Удовлетворительно
16	88,6	1,3	84	29	0,16	Удовлетворительно
17	88,6	1,3	83,2	23,3	0,23	Удовлетворительно
18	88,6	1,3	195,38	54,71	1,95	Не удовлетворительно

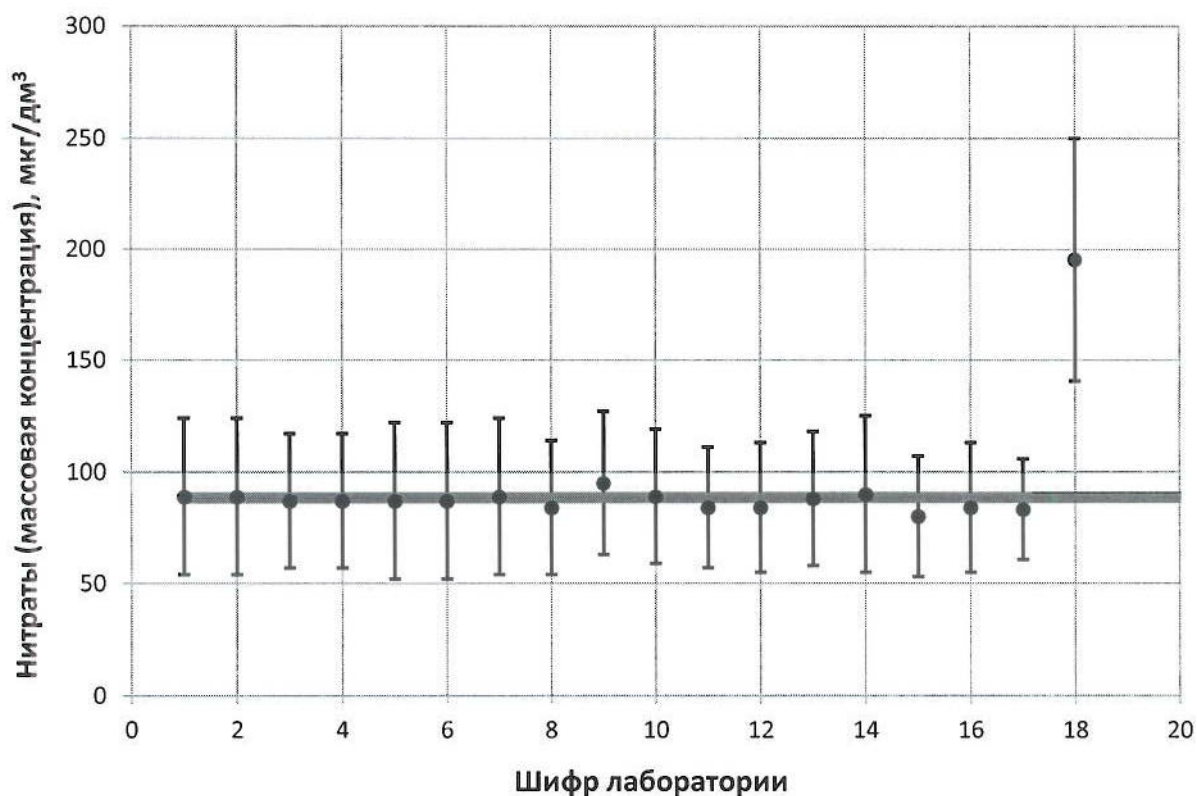


Рис. 3 Результаты определения массовой концентрации нитратов при приписанном значении ОК ($88,6 \pm 1,3$) мкг/дм³

4 Выводы

Не все участники МСИ получили удовлетворительные результаты измерения по обоим оценочным критериям. Участник № 18 при удовлетворительных оценках результатов измерений массовой концентрации

сульфатов и хлоридов получил неудовлетворительные оценки по обоим оценочным критериям при определении массовой концентрации нитратов. Результат участника завышен примерно в 2 раза, что в данном случае, скорее всего, связано с ошибкой в расчетах.

5 Заключение

По результатам проведенных МСИ, всем участникам были выданы свидетельства об участии. Все свидетельства в качестве приложения содержат заключение с результатами измерений (испытаний) с указанием критериев их оценки.

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) провел межлабораторные сличительные испытания (МСИ) в соответствии с Программой П.МСИ.МКАн-532/031-2021.

7 Конфиденциальность

Конфиденциальность обеспечивается в соответствии с РК-505-3-2021, разработанным провайдером МСИ АО «ВНИИНМ». На основании РК полная информация о результатах проведенной программы проверки квалификации предоставляется только заказчику, идентичность участников МСИ является конфиденциальной информацией и известна только заказчику программы проверки квалификации, директору отделения, начальнику СП, проводящего МСИ, и координатору МСИ.

Координатор программы МСИ
ст. научный сотрудник, к.т.н.



К.Н. Елистратова

Участники Программы МСИ

№ п/п	Наименование организации
1	Балаковская АЭС
2	Калининская АЭС
3	Кольская АЭС
4	Ленинградская АЭС
5	Нововоронежская АЭС
6	Ростовская АЭС
7	Смоленская АЭС

КОНЕЦ ОТЧЕТА