استاندارد ملی ایران

۲۳۵۰

تجدیدنظر اول

خرداد ۱۳۹۲

جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

کیفیت آب- اندازه‌گیری یون کلرید در آب

Water quality- Determination of chloride ion in water

ICS: 13.060.50

INSO

2350

1st.Revision

Jun.2013

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک مادهٔ ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است .

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان ، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود وکوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود . پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند درکمیتهٔ ملی طرح و بررسی و درصورت تصویب ، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود . بدین ترتیب ، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شمارهٔ ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)[1] ،کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)[3] است و به عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] در کشور فعالیت می کند . در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور ، از آخرین پیشرفت های علمی ، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود .

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون ، برای حمایت از مصرف کنندگان ، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی ، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی ، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/ یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور ، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید . همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ مشاوره ، آموزش ، بازرسی ، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی ، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش ، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم ، گواهینامهٔ تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند . ترویج دستگاه بین المللی یکاها ، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش ، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization
2 - International Electrotechnical Commission
3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)
4 - Contact point
5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد
« کیفیت آب- اندازه‌گیری یون کلرید در آب»
(تجدید نظر اول)

رییس:	**سمت و/ یا نمایندگی**
سمیعی، سپیده (دکترای شیمی)	استادیار دانشگاه شهید چمران اهواز
دبیر:	
دایی، مینا (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف
اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	
امانی، زینب (لیسانس شیمی)	مدیرفنی شرکت پارس لیان اروند
چراغی، حسین (فوق لیسانس مهندسی مواد)	کارشناس اداره کل استاندارد استان خوزستان
حاتمی، امیر (فوق لیسانس شیمی)	مدیر عامل شرکت پرشیا پژوهش شریف
حقیقی زاده، مریم (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس
خوشنام، فرزانه (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس اداره کل استاندارد استان خوزستان
خیراندیش، ندا (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس
دادفرنژاد، آزیتا (لیسانس شیمی کاربردی)	رئیس آزمایشگاه مرکزی آبفای اهواز

دهقان زاده، مرجان (لیسانس فیزیک)	مدیر کیفی شرکت فنی مهندسی بهین آزمون اروند
فتاحی نیا، مهناز (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس شرکت زرگستر روبینا
قمی، متینه (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس شرکت زرگستر روبینا
محمدنیا، حسین (فوق لیسانس مهندسی شیمی)	کارشناس آبفای اهواز
محمودی، اکرم (لیسانس شیمی)	کارشناس
منجم زاده، مرجان (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس
مهرمولایی، فاطمه (لیسانس شیمی)	کارشناس اداره کل استاندارد استان خوزستان
نجفی، زینب (فوق لیسانس شیمی)	کارشناس
وطن پور، نسترن (لیسانس شیمی)	مسئول فنی شرکت کوثر آب

فهرست مندرجات

عنوان **صفحه**

عنوان	صفحه
آشنایی با سازمان ملی استاندارد	ب
کمیسیون فنی تدوین استاندارد	ج
پیش گفتار	و
۱ هدف و دامنه کاربرد	۱
۲ مراجع الزامی	۱
۳ اصطلاحات و تعاریف	۲
۴ مواد و/ یا واکنشگرها	۲
۵ نمونه‌برداری	۲
۶ روش آزمون الف- تیتراسیون جیوه سنجی	۳
۷ روش آزمون ب- تیتراسیون نقره نیترات	۷
۸ روش آزمون پ- تیتراسیون الکترود انتخاب‌گر یون	۱۰
۹ کنترل کیفیت	۱۴

پیش گفتار

استاندارد" کیفیت آب- اندازه‌گیری یون کلرید در آب " نخستین بار در سال ۱۳۶۱ تدوین شد. این استاندارد بر اساس پیشنهاد های رسیده و بررسی توسط شرکت پرشیا پژوهش شریف و تایید کمیسیون‌های مربوط برای اولین بار مورد تجدید نظر قرار گرفت و در نهصد و هفتاد و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد صنایع شیمیایی و پلیمر مورخ ۹۱/۷/۲۷ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه،۱۳۷۱ به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینهٔ صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت . بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۲۳۵۰: سال ۱۳۶۱ است.

منبع و ماخذی که برای تهیهٔ این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D 512: 2012, Standard Test Methods for Chloride Ion In Water

کیفیت آب- اندازه گیری یون کلرید در آب

هشدار-در این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نشده‌است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین حدود کاربری قبل از استفاده به عهده کاربر این استاندارد می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری یون کلرید در آب، پساب (فقط روش پ) و آب شور است.

این استاندارد روش‌های اندازه‌گیری زیر را در بر می‌گیرد.

- روش الف: تیتراسیون جیوه سنجی

- روش ب: تیتراسیون با نقره نیترات

- روش پ: روش الکترود انتخاب‌گر یون

روش‌های آزمون الف ، ب و پ مطابق استاندارد ASTM D 2777 اعتبارسنجی شده‌اند.

روش الف در مورد آب‌هایی که مقدار مواد جامد در آن ناچیز بوده و تقریبا فاقد یون فلزات سنگین باشد کاربرد دارد.

روش ب برای آب‌هایی با املاح معدنی بیشتر، کاربرد داشته و روش پ برای اندازه‌گیری غلظت‌های کم یون کلرید در آب‌هایی که دارای مقادیر کم مواد جامد باشد، کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می شود .

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد ، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست . در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن ها ارجاع داده شده است ، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه های بعدی آن‌ها مورد نظر است .

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است :

۲-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب - مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه -ویژگیها و روشهای آزمون

2-2 ASTM D 1066, Practice for Sampling Steam

2-3 ASTM D 1129, Terminology Relating to Water

2-4 ASTM D 2777, Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Methods of Committee D19 on Water

2-5 ASTM D 3370, Practices for SamplingWater from Closed Conduits[1]

2-6 ASTM D 4127, Terminology Used with Ion-Selective Electrodes

2-7 ASTM D 5810, Guide for Spiking into Aqueous Samples

2-8 ASTM D 5847, Practice for Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Water Analysis

2-9 ASTM E 200, Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solutions for Chemical Analysis

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف تعیین شده در استانداردهای ASTM D 1129 وASTM D 4127 به‌کار می‌رود.

۴ مواد و/ یا واکنشگرها

در طول آزمون به‌غیر از موارد ذکر شده، فقط از واکنشگرها با درجه خلوص مشخص استفاده کنید. درجات دیگر می‌توانند استفاده شوند. ولی اول باید معین شود که خلوص واکنشگر به اندازه کافی بالا بوده و موجب کاهش صحت اندازه‌گیری نمی‌شود.

۴-۱ آب، باید آب درجه ۱ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ باشد.

۵ نمونه برداری

۵-۱ نمونه را در صورت کاربرد مطابق با استانداردهای ASTM D 1066 و ASTM D 3370 جمع‌آوری کنید.

۶ روش آزمون الف- تیتراسیون جیوه سنجی

۶-۱ هدف و دامنه کاربرد

این روش برای اندازه‌گیری یون کلرید در آب، در صورت غیاب مزاحمت‌ها کاربرد دارد(بند ۸ را ببینید).
دقت این روش برای آب درجه ۲ بیان شده است و مسئولیت اطمینان از اعتبار روش برای بافت‌های آزمون نشده به عهده کاربر است.
این روش در گستره غلظتی ۸٫۰ mg/l تا ۲۵۰ mg/l یون کلرید اعتبارسنجی شده است.

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۲۳۴۷ جهت بهره برداری موجود است.

۶-۲ اصول آزمون

محلول رقیق جیوه نیترات در حضور مخلوط شناساگر دی فنیل کربازون - برموفنل آبی به نمونه اسیدی شده، اضافه می‌شود. نقطه پایانی تیتراسیون با تشکیل کمپلکس آبی - بنفش جیوه دی فنیل کربازون ایجاد می‌شود.

۶-۳ مزاحمت‌ها

آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که معمولا در آب وجود دارند ایجاد مزاحمت نمی‌کنند. یون‌های روی، سرب، نیکل و آهن و کروم بر روی محلول و رنگ نقطه پایانی تیتراسیون تاثیر می‌گذارند اما در صورتی‌که غلظت‌های آن‌ها تا ۱۰۰ mg/l باشد، صحت تیتراسیون را کاهش نخواهند داد. مس تا غلظت حداکثر ۵۰ mg/l قابل قبول است. تیتراسیون در حضور یون کرومات شناساگری با رنگ زمینه خیلی زیاد (آلفازورین) نیاز دارد و برای غلظت بیشتر از ۱۰۰ mg/l باید کروم را قبل از تیتراسیون احیا کرد. یون آهن در غلظت بیشتر از ۱۰ mg/l باید قبل از تیتراسیون احیا و یون سولفیت اکسید شود. یون‌های برمید و فلوئورید به صورت جزیی با کلرید تیتر می‌شود. نمک‌های آمونیوم چهارتایی نیز در صورتی‌که درمقادیر قابل توجه (۱ mg/l تا ۲ mg/l) وجود داشته باشند، مزاحمت ایجاد می‌کنند. رنگ زیاد محلول نمونه نیز ممکن است ایجاد مزاحمت کند.

۶-۴ وسایل

۶-۴-۱ میکروبورت، با ظرفیت ۱ ml یا ۵ ml که با تقسیمات ۰/۰۱ ml درجه بندی شده است.

۶-۵ مواد و/یا واکنشگرها

۶-۵-۱ هیدروژن پراکسید (H_2O_2 ٪ ۳۰)

۶-۵-۲ محلول هیدروکینون، (۱۰ g/l)، مقدار ۱ g هیدروکینون خالص را در آب حل کرده و محلول را تا ۱۰۰ ml رقیق کنید.

۶-۵-۳ محلول استاندارد جیوه نیترات (۰/۰۲۵ N): مقدار ۴/۲۸۳۰ g جیوه نیترات ($Hg(NO_3)_2.H_2O$) را در ۵۰ ml آبی که با ۰/۵ ml نیتریک اسید غلیظ(با وزن مخصوص ۱/۴۲) اسیدی شده است، حل کنید. محلول را رقیق کرده با آب به حجم ۱ l برسانید. در صورت لزوم این محلول را صاف کرده و به وسیله محلول استاندارد سدیم کلرید مطابق بند ۶-۶ استاندارد کنید.

یادآوری - تیزی نقطه پایانی را می‌توان در مورد بعضی از انواع آب‌ها با افزودن چند قطره محلول ۰/۰۵ g/l زایلن سیانول FF یا آلفازورین بارنگ آبی- سبز (شاخص رنگ ۷۱۴) به نمونه تیتراسیون، بهبود داد.

۶-۵-۴ محلول شناساگر مخلوط، مقدار ۰/۵ g دی فنیل کاربازون متبلور و ۰/۰۵ g پودر برموفنل آبی را در ۷۵ ml اتیل الکل ٪ ۹۵ حل کنید با الکل تا ۱۰۰ ml رقیق کنید(یادآوری ۱ را ببینید). محلول را در یک شیشه قهوه‌ای رنگ نگه‌داری کرده و بعد از شش ماه آن را دور بریزید.

یادآوری ۱ ـ متانول، ایزوپروپانول یا الکل تقلیب شده با متانول یا ایزوپروپانول را می‌توان در صورت در دسترس نبودن اتیل الکل خالص استفاده کرد. فرمول های اتانول تقلیب شده دیگر مناسب نیستند.

یادآوری ۲ ـ شناساگر مایع معمولا پس از گذشت زمان ۱۲ تا ۱۸ ماه نگه‌داری موجب ایجاد تغییر رنگ در نقطه پایانی نبوده و قرار گرفتن در معرض نور شدید و یا درجه حرارت بالاتر از ^{o}C ۳۷٫۸ عمر نگه‌داری آن‌را کاهش می‌دهد. مخلوط پودر خشک دو شناساگر برای زمان طولانی‌تر پایدار است. شناساگر به صورت مایع یا مخلوط پودری(به شکل کپسول) به طور تجاری در دسترس می‌باشد .

۶-۵-۵ نیتریک اسید (۹۹۷ :۳)، سه حجم نیتریک اسید غلیظ (با وزن مخصوص ۱٫۴۲) را با ۹۹۷حجم آب مخلوط کنید .

۶-۵-۶ کاغذ شناساگر pH ، نوار کاغذی تعیین pH با محدوده طولانی که گستره pH برابر یک تا ۱۱ را در برمی‌گیرد .

۶-۵-۷ محلول استاندارد سدیم کلرید،NaCl، (۰٫۰۲۵ N)، چند گرم سدیم کلرید را به مدت یک ساعت در دمای ^{o}C ۶۰۰ خشک کنید. مقدار g ۱٫۴۶۱۳ از نمک خشک را در بالن حجم سنجی با آب حل کرده و محلول را در ^{o}C ۲۵ با آب تا حجم 1 ۱ رقیق کنید.

۶-۵-۸ محلول سدیم هیدروکسید (۱۰ g/l)، g ۱۰ سدیم هیدروکسید را در آب حل کرده و محلول را با آب تا حجم 1 ۱ رقیق کنید.

۶-۶ روش انجام آزمون

۶-۶-۱ حجمی از نمونه را که مقدار یون کلرید در آن بیشتر از mg ۲۰ نباشد، بردارید و در صورت لزوم با آب تا حجم حدود ml ۵۰ رقیق کنید. یک شاهد شناساگر را با ml ۵۰ آب عاری از کلرید اندازه‌گیری کرده و همین روش را برای نمونه به کار ببرید.

۶-۶-۲ ۵ تا ۱۰ قطره محلول شناساگر مخلوط را اضافه کرده و ارلن را تکان دهید یا بچرخانید. در صورتی‌-که رنگ آبی - بنفش یا قرمز ایجاد شود، قطره قطره نیتریک اسید (بند ۶-۵-۵) بیافزایید تا رنگ محلول زرد شود. ml ۱ اسید دیگر اضافه کنید. درصورتی‌که رنگ زرد یا نارنجی به محض افزودن شناساگر مخلوط ظاهر شد باید قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید (بند ۶-۵-۸) را تا تغییر رنگ به آبی - بنفش افزوده و قطره قطره نیتریک اسید (بند ۶-۵-۵) بیافزایید تا رنگ محلول زرد شود. ml ۱ اسید دیگر اضافه کنید (یادآوری را ببینید).

یادآوری- با اسیدی کردن محلول مطابق بالا، pH آن در محدوده ۳ تا ۳٫۵ تنظیم می‌شود. نمونه‌های اسیدی شده که اندازه-گیری pH به صورت الکترومتری روی آن انجام شده است به دلیل خطای وارد شده ناشی از آلودگی کلرید هنگام استفاده از الکترود مرجع کالومل نباید برای اندازه‌گیری کلرید استفاده شوند. برای تنظیم دقیق pH نمونه‌هایی که غلظت کلرید آن کم می‌باشد ممکن است اندازه‌گیری دستگاهی را بر روی قسمتی از نمونه به منظور تعیین عملیات مورد نیاز برای قسمت دیگر مورد استفاده برای آزمون کلرید انجام داد.

۶-۶-۳ محلول و شاهد را تا ظهور رنگ آبی - بنفش پایدار در کل محلول در مقابل نور عبوری از محلول، با محلول جیوه نیترات N ۰٫۰۲۵ تیتر کنید (یادآوری را ببینید). مقدار حجم محلول جیوه نیترات مصرفی را برحسب میلی لیتر یادداشت کنید.

یادآوری – استفاده از معرف اصلاح شده و حضور یون‌های فلزات سنگین می‌تواند رنگ محلول را بدون تاثیر در صحت اندازه‌گیری تغییر دهد . برای مثال محلول‌های حاوی آلفازورین در حالت خنثی ممکن است آبی رنگ، در حالت بازی ارغوانی مایل به خاکستری و در حالت اسیدی آبی- سبز و در نقطه پایان کلرید آبی- بنفش باشند. محلول‌های حاوی حدود mg/l ۱۰۰ یون نیکل و شناساگر مخلوط نرمال در حالت خنثی ارغوانی، در حالت اسیدی سبز رنگ در نقطه پایان تیتراسیون کلرید خاکستری رنگ خواهند بود. در هنگام کاربرد این روش با نمونه‌هایی که دارای یون‌های رنگی بوده یا شناساگر اصلاح شده نیاز دارد توصیه می‌شود آزمون‌گر با تغییرات رنگ ویژه به وسیله تهیه محلول‌های استاندارد برای مقایسه تاثیرات رنگ آشنا باشد.

۶-۶-۴ در صورتی‌که یون کرومات با غلظت کمتر از mg/l ۱۰۰ در غیاب یون آهن وجود داشته باشد از مخلوط شناساگر آلفازورین اصلاح شده (یادآوری بند۶-۵-۴ را ببینید) استفاده کرده و نمونه را مطابق بند ۶-۶-۲ اما تا pH برابر ۳ به‌صورت مشخص شده به وسیله کاغذ شناساگرpH، اسیدی کنید. محلول را طبق بند ۶-۶-۳ اما تا نقطه پایانی رنگ زیتونی - ارغوانی تیتر کنید.

۶-۶-۵ در صورتی‌که یون کرومات با غلظت بیشتر از mg/l ۱۰۰ در غیاب یون آهن وجود داشته باشد، مقدار ml ۲ محلول تازه هیدروکینون اضافه کرده و طبق بندهای ۶-۶-۲ و ۶-۶-۳ اقدام کنید.

۶-۶-۶ در صورتی که یون آهن سه ظرفیتی درحضور یا غیاب یون کرومات در نمونه وجود داشته باشد، حجمی از نمونه را که یون آهن سه ظرفیتی یا مجموع یون آهن سه ظرفیتی و یون کرومات در آن حداکثر mg ۲٫۵ باشد، استفاده کنید. ml ۲ محلول تازه هیدروکنیون اضافه کرده و طبق بندهای ۶-۶-۲ و ۶-۶-۳ ادامه دهید.

۶-۶-۶ در صورتی که یون سولفیت در نمونه وجود داشته باشد، مقدار ml ۰٫۵ هیدروژن پراکسید را به ml ۵۰ نمونه در یک ارلن مایر اضافه و به مدت یک دقیقه مخلوط کنید. سپس طبق بندهای ۶-۶-۲ و ۶-۶-۳ ادامه دهید.

۶-۷ محاسبه

غلظت یون کلرید، C، را برحسب میلی گرم در لیتر در نمونه اصلی از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$C = [(V_1 - V_2) \times N \times 35453]/S \qquad (1)$$

که در آن :

C غلظت یون کلرید برحسب میلی‌گرم بر لیتر؛

V_1 حجم محلول جیوه نیترات مورد نیاز برای تیتراسیون نمونه بر حسب میلی‌لیتر؛

V_2 حجم محلول جیوه نیترات مورد نیاز برای تیتراسیون شاهد بر حسب میلی‌لیتر؛

N نرمالیته محلول جیوه نیترات؛

S حجم نمونه استفاده شده در بند ۶-۶-۱ بر حسب میلی لیتر.

۶-۸ دقت و انحراف

۶-۸-۱ بیان دقت، دقت این روش می‌تواند به صورت زیر بیان شود.

$$S_T = 0.023X + 0.43 \qquad (۲)$$

$$S_O = 0.002X + 0.46 \qquad (۳)$$

که در آن :

S_T دقت کل بر حسب میلی گرم بر لیتر ؛

S_O دقت آزمون‌گر منفرد بر حسب میلی گرم بر لیتر ؛

X غلظت یون کلرید اندازه‌گیری شده بر حسب میلی گرم بر لیتر.

۶-۸-۲ بیان انحراف

بازیابی مقادیر معلوم کلرید مطابق جدول۱ می‌باشد.

جدول۱- انحراف اندازه‌گیری شده

مقدار اضافه شده mg/l	مقدار به دست آمده mg/l	انحراف٪±	معنی دار بودن آماری سطح اطمینان ٪۹۵
۲۵۰	۲۴۸	-۰/۸۰	ندارد
۸۰/۰	۷۹/۳	-۰/۸۸	ندارد
۸/۰	۷/۵۱	-۶/۱۳	دارد

۶-۸-۳ اطلاعات ارایه شده در بندهای ۶-۷-۱ و ۶-۷-۲ از آزمون‌های مشارکتی در پنج آزمایشگاه شامل هفت آزمون‌گر حاصل شده است. بافت، آب درجه ۲ فرض شده، اگرچه در گزارش آزمون به‌طور واضح مشخص نشده است. از مجموعه هفت داده رتبه بندی شده مطابق استاندارد ASTM D 2777 هیچ کدام رد نشده و هیچ کدام از نقاط داده خارج از محدوده تعیین نشده‌اند. سه سطح نمونه در حداقل ۳ روز آزمون شده اند. روش حداقل مربعات به منظور تعیین بیان دقت با همبستگی ۰/۷۳۹۴ برای دقت آزمون‌گر منفرد و ۰/۹۹۹۳ برای دقت کل استفاده شده است.

۶-۸-۴ مسئولیت اطمینان از اعتبار این روش برای بافت‌های آزمون نشده به عهده آزمون‌گر می‌باشد.

۶-۸-۵ دقت و انحراف روش مطابق با استاندارد ASTM D 2777 است.

۷ روش آزمون ب- تیتراسیون نقره نیترات

۷-۱ هدف و دامنه کاربرد

این روش اصولا برای آبی که مقدار کلرید در آن ۵ mg/l یا بیشتر باشد و هنگامی‌که استفاده از روش الف به دلیل مزاحمت رنگ یا غلظت زیاد یون‌های فلزات سنگین غیرعملی است، کاربرد دارد.
بیان دقت و انحراف روش فرض شده که با استفاده از آب درجه ۲ به دست آمده است، گرچه گزارش نشده است. مسئولیت اعتبارسنجی این روش برای بافت‌های آزمون نشده به عهده آزمون‌گر می‌باشد.
این روش در گستره غلظتی ۸٫۰ mg/l تا ۲۵۰ mg/l اعتبارسنجی شده است.

۷-۲ اصول آزمون

آبی که PH آن در حدود ۸٫۳ تنظیم شده است در حضور شناساگر پتاسیم کرومات به وسیله محلول نقره نیترات تیتر شده و نقطه پایان تیتراسیون با پایدار ماندن رنگ قرمز آجری نقره کرومات مشخص می‌شود.

۷-۳ مزاحمت‌ها

برمید، یدید و سولفید همراه با کلرید تیتر می‌شوند. اورتوفسفات و پلی‌فسفات به ترتیب در صورت حضور با غلظت بیشتر از ۲۵۰ mg/l و ۲۵ mg/l مزاحمت ایجاد می‌کنند. سولفیت و رنگ‌های مزاحم یا کدورت باید برطرف شود. ترکیباتی که در pH برابر ۸٫۳ (مانند بعضی هیدروکسیدها) رسوب می‌دهند، ممکن است با حبس کردن[1] ایجاد خطا کنند.

۷-۴ مواد و/یا واکنشگرها

۷-۴-۱ هیدروژن پراکسید(H_2O_2 ٪ ۳۰)

۷-۴-۲ محلول شناساگر فنل فتالئین ، (۱۰ g/l)، مقدار ۱ g فنل فتالئین را در ۵۰ ml متانول ٪۹۵ حل کرده و محلول را با آب تا ۱۰۰ ml رقیق کنید.

۷-۴-۳ محلول شناساگر پتاسیم کرومات، مقدار ۵۰ g پتاسیم کرومات را ۱۰۰ ml آب حل کرده و محلول نقره نیترات به آن اضافه کنید تا مقدار ناچیزی رسوب قرمز رنگ ایجاد شود. محلول را حداقل به مدت ۲۴ ساعت بعد از افزودن نقره نیترات در محل تاریکی قرار دهید. سپس محلول را برای حذف رسوب صاف کرده و با آب تا حجم ۱ l رقیق کنید.

1- Occlusion

۷-۴-۴ محلول استاندارد نقره نیترات، $Ag(NO_3)$، با غلظت N ۰٫۰۲۵، در حدود g ۵ بلور نقره نیترات را خرد کرده و در حرارت °C ۴۰ تا رسیدن به وزن ثابت خشک کنید. مقدار g ۴٫۲۴۷۳ بلور نقره نیترات خرد و خشک شده را در آب حل کنید. محلول را رقیق کرده با آب به حجم l ۱ برسانید. این محلول را به وسیله محلول استاندارد سدیم کلرید مطابق بند ۷-۵ استاندارد کنید.

۷-۴-۵ محلول استاندارد سدیم کلرید،NaCl، (N ۰٫۰۲۵)، چند گرم سدیم کلرید را به مدت یک ساعت در حرارت °C ۶۰۰ خشک کنید. مقدار g ۱٫۴۶۱۳ از نمک خشک شده را در بالن حجم سنجی با آب حل کرده و محلول را در °C ۲۵ با آب تا حجم l ۱ رقیق کنید.

۷-۴-۶ محلول سدیم هیدروکسید (g/l ۱۰)، g ۱۰ سدیم هیدروکسید را در آب حل کرده و محلول را با آب تا حجم l ۱ رقیق کنید.

۷-۴-۷ سولفوریک اسید (۱۹: ۱)، با دقت یک حجم سولفوریک اسید غلیظ (با وزن مخصوص ۱٫۸۴) را به ۱۹ حجم آب، در حال هم زدن اضافه کنید .

۷-۵ روش انجام آزمون

۷-۵-۱ حجمی در حدود ml ۵۰ یا کمتر از نمونه را که مقدار یون کلرید آن بین mg ۰٫۲۵ تا mg ۲۰ باشد را درون یک ظرف چینی سفید بریزید(یادآوری را ببینید). در صورت وجود یون سولفیت مقدار ml ۰٫۵ هیدروژن پراکسید به نمونه افزوده و مخلوط کرده و بگذارید به مدت یک دقیقه بماند. در صورت لزوم با حدود ml ۵۰ آب رقیق کنید. PH را تا نقطه پایان تیتراسیون فنل فتالئین با استفاده از سولفوریک اسید (بند ۷-۴-۷) یا محلول سدیم هیدروکسید (بند ۷-۵-۶) برابر ۸٫۳ تنظیم کنید.

یادآوری- یک ظرف چینی سفید ml ۸۰ ، یک میله همزن cm ۲٫۵ و یک همزن مغناطیسی برای این متظور مناسب است.

۷-۵-۲ در حدود ml ۱٫۰ محلول شناساگر پتاسیم کرومات را به محلول افزوده و مخلوط کنید. قطره قطره محلول استاندارد نقره نیترات را از یک بورت ml ۲۵ اضافه کنید تا هنگامی که در معرض تابش نور زرد یا مشاهده با عنیک زرد است، رنگ قرمز آجری (یا صورتی) پایدار در سراسر نمونه ظاهر شود.

۷-۵-۳ روش کار شرح داده شده در بندهای ۷-۵-۱ و ۷-۵-۲ را در مورد نمونه‌ای که حجم آن دقیقا نصف نمونه اصلی بوده و با آب تا حجم ml ۵۰ رقیق شده است، تکرار کنید.

۷-۵-۴ در صورتی که حجم تیترانت استفاده شده در بند ۷-۵-۳ نصف حجم برداشته شده در تیتراسیون بند ۷-۵-۱ باشد تا قسمت محاسبات ادامه دهید در غیر این صورت مزاحمت معنی دار وجود داشته و باید تصحیح شود یا روش دیگری باید استفاده کنید.

۷-۶ محاسبه

غلظت یون کلرید، C، را برحسب میلی گرم بر لیتر در نمونه اصلی از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$C = [(V_1 - V_2) \times N \times 70906]/S \qquad (۴)$$

که در آن :

C غلظت یون کلرید برحسب میلی‌گرم بر لیتر؛

V_1 حجم محلول استاندارد نقره نیترات اضافه شده برای تیتراسیون نمونه آماده شده در بند ۷-۵-۱ بر حسب میلی لیتر؛

V_2 حجم محلول استاندارد نقره نیترات اضافه شده برای تیتراسیون شاهد آماده شده در بند ۷-۵-۳ بر حسب میلی لیتر؛

N نرمالیته محلول استاندارد نقره نیترات؛

S حجم نمونه اصلی در ۵۰ ml آزمونه آماده شده در بند ۷-۵-۱ بر حسب میلی لیتر.

۷-۷ دقت و انحراف

۷-۷-۱ دقت این روش می‌تواند به صورت زیر بیان شود.

$$S_T = 0.013\,X + 0.70 \qquad (۵)$$

$$S_O = 0.007\,X + 0.53 \qquad (۶)$$

که در آن :

S_T دقت کل بر حسب میلی گرم در لیتر؛

S_O دقت آزمون‌گر منفرد بر حسب میلی گرم در لیتر؛

X غلظت یون کلرید اندازه‌گیری شده بر حسب میلی گرم در لیتر.

۷-۷-۲ انحراف

بازیابی مقادیر معلوم کلرید مطابق جدول۲ می‌باشد.

جدول۲-اندازه‌گیری انحراف

مقدار اضافه شده mg/l	مقدار به دست آمده mg/l	انحراف± ٪	معنی دار بودن آماری سطح اطمینان ٪۹۵
۲۵۰	۲۴۸	-۰/۸۰	دارد
۸۰/۰	۷۹/۱	-۱/۱۳	دارد
۸/۰	۷/۷۷	-۲/۸۸	دارد

۳-۷-۷ اطلاعات ارایه شده در بند ۶-۷-۲ از آزمون‌های مشارکتی در ۶ آزمایشگاه شامل ۱۰ آزمون‌گر حاصل شده است. بافت، آب درجه ۲ فرض شده، اگرچه در گزارش آزمون به‌طور واضح مشخص نشده است. از مجموعه ۱۰ داده رتبه بندی شده مطابق استاندارد ASTM D 2777 هیچ کدام رد نشده، اما یک نقطه خارج از محدوده تعیین شده است. سه سطح نمونه در حداقل ۳ روز آزمون شده اند. روش حداقل مربعات به منظور تعیین بیان دقت با همبستگی ۰٫۹۹۵۹ برای دقت آزمون‌گر منفرد و ۰٫۹۹۴۰ برای دقت کل استفاده شده است.

۴-۷-۷ مسئولیت اطمینان از اعتبار این روش برای بافت‌های مورد آزمون به عهده آزمون‌گر می‌باشد.

۸ روش پ- الکترود انتخاب‌گر یون

۸-۱ هدف و دامنه کاربرد

این روش برای اندازه‌گیری یون کلرید در آب‌های طبیعی، آب آشامیدنی و پساب کاربرد دارد.
این روش برای نمونه‌ها در گستره غلظتی ۲ mg/l تا ۱۰۰۰ mg/l کلرید کاربرد دارد. گستره غلظت را با رقیق کردن قسمت مناسب قبل از افزودن تنظیم کننده قدرت یونی می‌توان گسترش داد.
دقت و انحراف روش با استفاده از آب و بافت آبی انتخابی شامل آب‌های طبیعی و پساب به دست آمده است.
مسئولیت تعیین قابل قبول بودن این روش برای بافت‌های مورد آزمون به عهده آزمون‌گر می‌باشد.

۸-۲ اصول آزمون

یون کلرید به روش پتانسیل سنجی با استفاده از یک الکترود انتخاب‌گر یون کلرید همراه با یک اتصال دوگانه و الکترود مرجع نوع Ag/AgCl با اتصال غلاف دار[1] اندازه‌گیری می‌شود. پتانسیل با یک pH متر با گستره قرایت پتانسیل بر حسب میلی ولت توسعه یافته یا یک یون سنج انتخابی دارای یک مقیاس غلظتی مستقیم برای کلرید قرایت می‌شود.
الکترودها در محلول‌های کلرید با غلظت معلوم کالیبره شده و غلظت‌های مجهول در محلول‌های با زمینه یکسان اندازه‌گیری می‌شوند. توصیه می‌شود نمونه‌ها و استانداردها در دمای یکسان باشند.
استانداردها و نمونه‌ها با تنظیم کننده قدرت یونی که همچنین مزاحمت‌های احتمالی مانند آمونیاک، برمید، یدید، سیانید یا سولفید را به حداقل می‌رساند، رقیق می‌شوند.

۸-۳ مزاحمت‌ها

هیچ مزاحمتی برای سولفید تا ۵۰۰ mg/l ، برمید یا کلرید تا ۱۰۰۰ mg/l، بیش از چند صد برابر کلرید برای سیانید یا ۱۰۰۰ mg/l برای آمونیاک وجود ندارد.

1- Sleeve

۸-۴ وسایل

۸-۴-۱ pH متر، با گستره توسعه یافته برای قرایت پتانسیل بر حسب میلی ولت. این روش را برای استفاده با یک انتخاب‌گر یون می‌توان تطبیق داد.

۸-۴-۲ الکترود انتخاب‌گر یون کلرید، دارای یک غشا نقره کلرید روشن حساسیت زدایی شده. همه الکترودهای انتخاب‌گر یون برای این روش مناسب نیستند چون تنظیم کننده قدرت یونی با بعضی غشاها سازگار نمی‌باشد. به خصوص غشاهای نقره کلرید/ نقره سولفید به دلیل این که سولفید می‌تواند به وسیله تنظیم کننده قدرت یونی اکسید شود نامناسب هستند.

۸-۴-۳ الکترود مرجع با اتصال دوگانه نوع غلاف دار، محلول آماده شده در بند ۸-۵-۴ را به عنوان محلول پرکننده غلاف خارجی استفاده کنید.

یادآوری- انواع دیگر الکترودهای مرجع با اتصال دوگانه ممکن است مناسب باشند، اما داده تاییدی در این روش فقط به نوع توصیه شده را شامل می‌شود.

۸-۴-۴ هم‌زن، مغناطیسی، با یک میله هم‌زن با پوشش تترا فلورو اتیلن- فلوروکربنی

۸-۵ مواد و/یا واکنشگرها

۸-۵-۱ تنظیم کننده قدرت یونی کلرید(CISA)[1]، ۱۵/۱ g سدیم برومات را در ۸۰۰ ml آب حل کنید. ۷۵ ml نیتریک اسید غلیظ(وزن مخصوص ۱/۴۲) (یادآوری را ببینید) اضافه کرده و خوب هم بزنید. با آب تا حجم 1 ۱ رقیق کرده و تنظیم کننده قدرت یونی را در ظرف پلی اتیلنی یا شیشه‌ای نگه‌داری کنید.

یادآوری- برای اندازه‌گیری کلرید با غلظت‌های کم (کمتر از ۵ mg/l) نیتریک اسید استفاده شده باید حاوی کمتر از ٪ ۰/۰۰۵ کلرید و سدیم برومات باید حاوی کمتر از ٪ ۰/۰۰۳ کلرید باشد. آزمونی برای خلوص واکنشگر در این روش گنجانده شده است.

هشدار- سدیم برومات اکسید کننده قوی است و باید به طور مناسب استفاده شود. همچنین آماده سازی و رقیق کردن CISA در محلی با تهویه مناسب ترجیحا در زیر هود انجام شود.

۸-۵-۲ محلول ذخیره کلرید ، (۱۰۰۰ mg/l)، مقدار ۱/۶۴۸ g سدیم کلرید (به مدت یک ساعت در حرارت ۶۰۰ °C خشک کنید) را در بالن حجم سنجی با آب حل کرده و با آب تا حجم 1 ۱ رقیق کنید.

۸-۵-۳ محلول استاندارد کلرید ، (۱۰۰ mg/l، ۱۰ mg/l و ۱ mg/l)، ۱۰۰ ml ، ۱۰ ml و ۱/۰ ml از محلول ذخیره کلرید را به بالن‌های حجم سنجی 1 ۱ جداگانه با استفاده از پی‌پت منتقل کرده و هر کدام را با آب تا حجم 1 ۱ رقیق کنید.

1-Chloride ionic strength adjuster

۸-۵-۴ محلول پرکننده خارجی الکترود مرجع با اتصال دوگانه، یک حجم از CISA (بند ۸-۵-۱) را با یک حجم آب رقیق کنید.

۸-۶ کالیبراسیون

۸-۶-۱ حجم‌های برابر از محلول استاندارد کلرید ۱۰۰۰ mg/l و واکنشگر CISA را با هم مخلوط کنید. برای هر سه استاندارد دیگر همین کار را انجام دهید.

۸-۶-۲ حجم‌های برابر از آب و واکنشگر CISA را مخلوط کنید.

۸-۶-۳ الکترود را در محلول حاصل از بند ۸-۶-۲ قرار داده و خوب هم بزنید. برای سه دقیقه تا پنج دقیقه منتظر بمانید و قرایت میلی‌ولت را یادداشت کنید. این محلول حاوی کلرید اضافه شده نیست و قرایت پتانسیل خیلی پایدار نخواهد بود.

۸-۶-۴ الکترودها را کاملا بشویید و درون ۱ mg مخلوط Cl^-/L-CISA قرار داده و خوب هم بزنید. برای یک دقیقه تا دو دقیقه منتظر بمانید و نتیجه را یادداشت کنید.

۸-۶-۴-۱ اگر تفاوت بین قرایت‌های بند ۸-۶-۳ و بند ۸-۶-۴ کمتر از ۱۵ mV است آلودگی کلرید واکنشگر وجود دارد که قرایت‌های سطح کمتر را موجب شده و واکنشگرهای خالص‌تر باید استفاده شود.

۸-۶-۵ الکترودها را کاملا بشویید و درون ۱۰ mg مخلوط Cl^-/L-CISA قرار داده و خوب هم بزنید. برای یک دقیقه منتظر بمانید و نتایج را یادداشت کنید.

۸-۶-۶ بند ۸-۶-۵ را با ۱۰۰ mg و ۱۰۰۰ mg مخلوط Cl^-/L-CISA تکرار کنید.

۸-۶-۷ منحنی کالیبراسیون را با پتانسیل مشاهده شده (در مقیاس خطی) درمقابل غلظت هر استاندارد استفاده شده (در مقیاس لگاریتمی) بر روی کاغذ نیمه لگاریتمی رسم کنید. دقت کنید که تصحیح‌های حجم با کالیبراسیون مرتبط می‌باشد بنابراین نمونه‌های تجزیه شده مطابق با بند ۸-۷ را به طور مستقیم قرایت کنید.

۸-۷ روش انجام آزمون

۸-۷-۱ نمونه را با حجم برابر از محلول CISA مخلوط کنید و برای یک دقیقه تا دو دقیقه کاملا به هم بزنید.

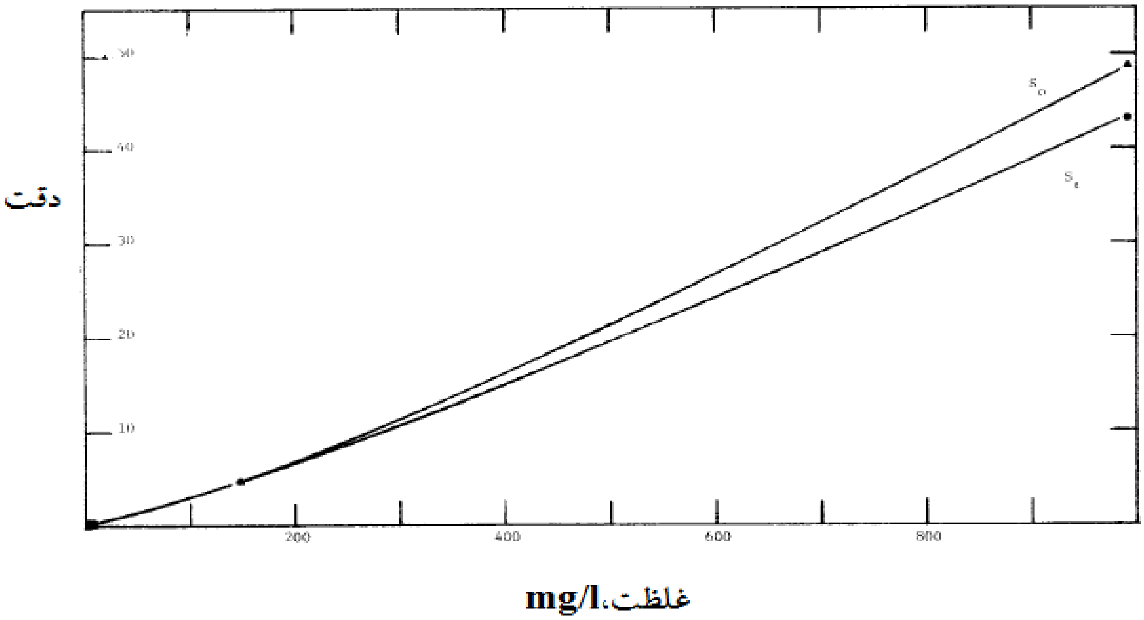
۸-۷-۲ الکترودها را در محلول نمونه فرو برده و برای یک دقیقه تا دو دقیقه منتظر بمانید و قرایت را یادداشت کنید.

۸-۷-۳ غلظت کلرید نمونه را بر حسب میلی گرم بر لیتر مستقیما از منحنی کالیبراسیون قرایت کنید.

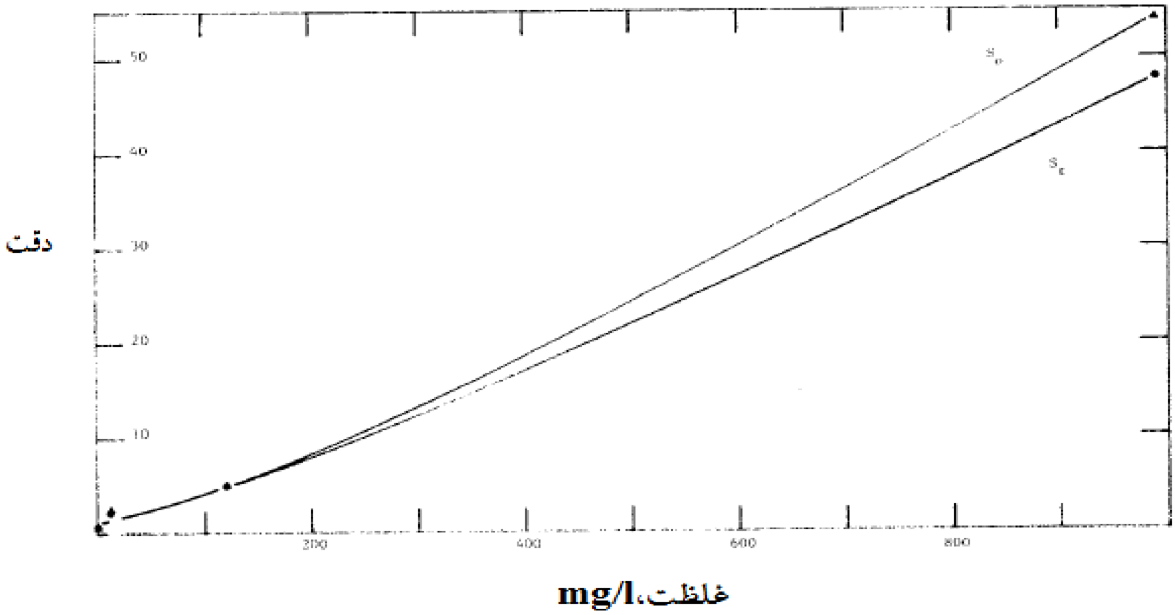
۸-۸ دقت و انحراف

۸-۸-۱ دقت

دقت آزمون‌گر منفرد و دقت کل این روش در محدوده مشخص شده با مقدار آزمون شده متفاوت برای آب خالص در جدول ۱ برای بافت‌های آب انتخاب شده در جدول ۲ ارایه شده است. این بافت‌ها شامل آب طبیعی و پساب می‌باشند.



شکل۱- دقت بین آزمایشگاهی برای کلرید یافت شده در آب خالص(الکترود انتخاب‌گر یون)



شکل۲- دقت بین آزمایشگاهی برای کلرید یافت شده در بافت‌های آب انتخاب شده(الکترود انتخاب‌گر یون)

۸-۸-۲ انحراف

بازیابی مقادیر معلوم کلرید برای آب خالص و بافت‌های آب انتخاب شده در جدول ۱ ارایه شده است.

۸-۸-۳ اطلاعات ارایه شده در جدول ۱ از آزمون‌های مشارکتی در پنج آزمایشگاه شامل هفت آزمون‌گر حاصل شده است. از مجموعه هفت داده رتبه بندی شده مطابق استاندارد ASTM D 2777 هیچ کدام در مورد آب خالص رد نشده و یک داده در مورد بافت‌های آب انتخاب شده رد شده است . هشت نقطه خارج از محدوده نیز در گستره مجموعه داده‌ها رد شده است. چهار سطح نمونه در ۳ روز آزمون شده اند و شاهدها برای آب استفاده شده به دست آمده اند.

۸-۸-۴ مسئولیت اطمینان از اعتبار این روش برا ی بافت‌های آزمون نشده به عهده آزمون‌گر می‌باشد.

۹ کنترل کیفیت(QC)[1]

۹-۱ به‌منظور تعیین این‌که مقادیر تجزیه‌ای حاصل با استفاده از این روش آزمون در حدود اطمینان آزمون معتبر و صحیح هستند، روش‌های کنترل کیفیت (QC) باید هنگام آزمون برای کلرید انجام شوند.

جدول ۳- اندازه‌گیری انحراف(الکترود انتخاب‌گر یون)

نمونه	مقدار اضافه شده mg/l	مقدار به دست آمده mg/l	انحراف± ٪	معنی دار بودن آماری سطح اطمینان ٪۹۵
آب	۱/۱	۱/۰۳	-۶/۴	ندارد
	۱۰/۰	۹/۹۴	-۰/۶	ندارد
	۱۵۰	۱۴۸/۸	-۰/۸	ندارد
	۱۰۰۰	۹۹۲	-۰/۸	ندارد
بافت‌های آبی	۱/۱	۱/۰۴	-۵/۵	ندارد
	۱۰/۰	۱۰/۲۴	+۲/۴	ندارد
	۱۵۰	۱۴۶/۰	-۲/۷	ندارد
	۱۰۰۰	۹۹۱	-۰/۹	ندارد

۹-۲ کالیبراسیون و تایید کالیبراسیون

۹-۲-۱ حداقل سه استاندارد کاری شامل غلظت‌های کلرید غلظت نمونه مورد انتظار را قبل از تجزیه، به‌منظور کالیبره کردن دستگاه یا تیتراسیون آزمون کنید.

1- Quality control

۹-۲-۲ کالیبراسیون دستگاه یا تیتراسیون را بعد از استاندارد کردن به وسیله تجزیه یک استاندارد در غلظت یکی از استانداردهای کالیبراسیون تایید کنید. قرایت‌ها باید در گستره ٪ ۴ قرایت‌های حاصل از کالیبراسیون قرار گیرند. به طور جایگزین غلظت استاندارد گستره میانی بهتر است در محدوده ٪ ۱۵ غلظت معلوم قرار گیرد.

۹-۲-۳ درصورتی که کالیبراسیون را نتوان تایید کرد، دستگاه یا تیتراسیون را دوباره کالیبره کنید.

۹-۳ اثبات اولیه قابلیت آزمایشگاهی

۹-۳-۱ درصورتی‌که یک آزمایشگاه آزمون را قبلا انجام نداده یا اگر تغییر عمده‌ای مانند آزمون‌گر جدید، دستگاه جدید و غیره در سیستم اندازه‌گیری ایجاد شده، باید یک مطالعه دقت و انحراف به‌منظور اثبات قابلیت آزمایشگاهی انجام شود.

۹-۳-۲ هفت تکرار از محلول استاندارد حاصل از ماده مرجع مستقل (IRM)[1] حاوی یک غلظت در گستره میانی کلرید را آزمون کنید. بهتر است بافت محلول معادل با محلول استفاده شده در مطالعه مشارکتی باشد. هر تکرار باید حاصل از روش تجزیه‌ای کامل شامل نگه‌داری و آماده سازی مقدماتی باشد. تکرارها ممکن است با نمونه‌ها پراکنده شوند.

۹-۳-۳ میانگین و انحراف استاندارد هفت مقدار را محاسبه کنید و با محدوده قابل قبول انحراف در بندهای ۶-۷-۲، ۷-۷-۲ و ۸-۸-۲ مقایسه کنید. بهتر است تازمانی‌که بازیابی‌ها در گستره حدود ارایه شده در بند ۶-۷-۲، ۷-۷-۲ و ۸-۸-۲ قرارگیرند، مطالعه را تکرار کنید. درصورتی‌که غلظتی غیر از غلظت توصیه شده استفاده شود، برای اطلاع در مورد اجرای آزمون F و آزمون t به‌منظور ارزیابی قابلیت پذیرش میانگین و انحراف استاندارد نتایج به استاندارد ASTM D 5847 مراجعه کنید.

۹-۴ نمونه‌های کنترل آزمایشگاهی(LCS)[2]

۹-۴-۱ به‌منظور اطمینان از این‌که روش آزمون در کنترل است، یک نمونه کنترل آزمایشگاهی (LCS) حاوی گستره میانی غلظت کلرید با هر مجموعه نمونه یا ۱۰ نمونه تجزیه کنید. اگر تعداد زیادی نمونه در هر مجموعه است LCS را بعد از هر ۱۰ نمونه تجزیه کنید. LCS باید همه مراحل تجزیه‌ای روش شامل نگه‌داری و آماده سازی مقدماتی را داشته باشد. نتیجه آزمون انجام شده برای LCS باید در محدوده ٪ ۱۵± غلظت معلوم باشد.

۹-۴-۲ درصورتی‌که نتایج درون این حدود نباشند، تجزیه نمونه‌ها را تازمانی‌که مشکل تصحیح شود، متوقف کرده و کل نمونه‌ها در مجموعه دوباره تجزیه شوند یا باید نتایج را با علامتی که نشان دهد آنها در محدوده معیارهای عملکرد روش آزمون نیستند، توصیف کنید.

1-Independent reference material
2-Laboratory control sample

۹-۵ شاهد روش

۹-۵-۱ یک شاهد آزمون آب خالص با هر مجموعه نمونه آزمون کنید. غلظت کلرید اندازه‌گیری شده در شاهد بهتر است کمتر از ۰/۵ برابر کمترین استاندارد کالیبراسیون باشد. درصورتی‌که غلظت کلرید بالاتر از این سطح به دست آید، تجزیه نمونه‌ها را تازمانی‌که آلودگی حذف شود و شاهد هیچ گونه آلودگی را در این سطح یا بالاتر نشان ندهد، متوقف کنید یا بهتر است نتایج را با علامتی که نشان دهد آنها در محدوده معیارهای عملکرد روش آزمون نیستند، توصیف کنید.

۹-۶ افزایش استاندارد به بافت (MS)[1]

۹-۶-۱ به‌منظور بررسی مزاحمت‌های موجود در بافت ویژه مورد آزمون، یک افزایش استاندارد روی حداقل یک نمونه از هر مجموعه به وسیله افزایش کسری از نمونه با غلظت معلوم کلرید و انجام آزمون مطابق روش تجزیه‌ای، انجام دهید.

۹-۶-۲ غلظت افزایش استاندارد همراه با غلظت زمینه‌ای کلرید نباید از استاندارد کالیبراسیون غلیظ بیشتر شود. افزایش استاندارد باید غلظتی ۲ تا ۵ برابر غلظت آنالیت در نمونه بدون افزایش استاندارد یا ۱۰ تا ۵۰ برابر حد تشخیص روش، هر کدام که بزرگتر است، در نمونه تولید کند.

۹-۶-۳ درصد بازیابی افزایش استاندارد، P، را با استفاده از فرمول زیر محاسبه کنید.

$$P = 100[A(V_s + V) - BV_s]/CV \qquad (۷)$$

که در آن:

P درصد بازیابی افزایش استاندارد؛

A غلظت آنالیت (mg/l) در نمونه افزایش استاندارد؛

B غلظت آنالیت (mg/l) در نمونه بدون افزایش استاندارد؛

C غلظت آنالیت (mg/l) در محلول افزایش استاندارد؛

V_S حجم (ml) نمونه استفاده شده،

V حجم (ml) اضافه شده با افزایش استاندارد.

1-Matrix spike

۹-۶-۴ درصد بازیابی افزایش استاندارد باید در گستره حدود، بر اساس غلظت آنالیت مطابق جدول ۱ استاندارد ASTM D 5810 قرار گیرد. اگر درصد بازیابی در گستره این حد نباشد، مزاحمت بافت ممکن است در نمونه انتخاب شده برای افزایش استاندارد وجود داشته باشد. در این شرایط یکی از راه‌کارهای زیر باید انتخاب شود:

مزاحمت بافت باید حذف شده و همه نمونه‌ها در مجموعه باید با استفاده از روشی که تحت تاثیر مزاحمت بافتی نباشد، تجزیه شوند یا نتایج باید با علامتی که نشان دهد آن‌ها در محدوده معیارهای عملکرد روش آزمون نیستند، تایید شوند.

یادآوری- بازیابی‌های افزایش استاندارد قابل قبول به غلظت اجزا مورد نظر بستگی دارد. برای اطلاعات بیشتر به استاندارد ASTM D 5810 مراجعه کنید.

۹-۷ تکرارها

۹-۷-۱ به‌منظور بررسی دقت تجزیه‌های نمونه، یک نمونه را به‌صورت تکراری با هر مجموعه آزمون کنید. درصورتی‌که غلظت کلرید کمتر از ۵ برابر حد تشخیص روش است، بهتر است یک بافت با افزایش استاندارد تکراری (MSD) استفاده شود.

۹-۷-۲ انحراف استاندارد مقادیر تکراری را محاسبه و با دقت حاصل از مطالعه مشارکتی بااستفاده از آزمون F مقایسه کنید. برای اطلاع در مورد اجرای آزمون F به استاندارد ASTM D 5847 مراجعه کنید.

۹-۷-۳ درصورتی‌که نتیجه از حد دقت تجاوز کند، مجموعه باید مجددا تجزیه شود یا باید نتایج را با علامتی که نشان می‌دهد آن‌ها در محدوده معیارهای عملکرد روش نیستند، تایید کنید.

۹-۸ مواد مرجع مستقل

۹-۸-۱ به‌منظور صحه گذاری مقدار کمی تولیده شده با روش آزمون، یک ماده مرجع مستقل پیشنهادی را به‌عنوان یک نمونه منظم (درصورت عملی بودن)، حداقل یک بار در هر ۴ نمونه در آزمایشگاه آزمون کنید. توصیه می‌شود غلظت ماده مرجع در گستره میانی غلظت روش انتخابی باشد. مقدار حاصل باید در حدود کنترل مشخص شده توسط آزمایشگاه قرار بگیرد.