

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ФБУ «Федеральный  
центр анализа и оценки техногенного  
воздействия»



А.Б. Сучков  
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ В ПРИРОДНЫХ  
И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ  
МЕТОДОМ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

ПНД Ф 14.1:2.46-96

Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля

МОСКВА  
Издание 2013 г.

## 1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксом.

Диапазон измерений от 0,005 до 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Если массовая концентрация никеля в анализируемой пробе ниже 0,08 мг/дм<sup>3</sup>, то пробу концентрируют путем упаривания.

Если массовая концентрация никеля в анализируемой пробе превышает 4 мг/дм<sup>3</sup>, пробу необходимо разбавлять.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе цианидов, роданидов, тиосульфатов, большого количества органических веществ, а также меди, железа, кобальта, хрома, марганца, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9.1).

## 2 ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений<sup>1</sup> – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

**Таблица 1 - Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, <i>u</i> , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , <i>U</i> при коэффициенте охвата <i>k</i> = 2, %
От 0,005 до 0,05 вкл.	18	36
Св. 0,05 до 4 вкл.	14	28
Св. 4 до 10 вкл.	11	22

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности Р = 0,95.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

### **3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

#### **3.1 Средства измерений и стандартные образцы**

- Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 445$  нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.
- Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.
- Гири по ГОСТ 7328-2001.
- Колбы мерные 2-25(50,100,1000)-2 по ГОСТ 1770-74.
- Пипетки градуированные 6(7)-1(2,5,10) по ГОСТ 29227-91.
- ГСО с аттестованным содержанием ионов никеля и погрешностью аттестованного значения не более 1 % при  $P=0,95$ .

#### **3.2 Вспомогательные устройства и материалы**

- Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.
- Сушильный шкаф электрический СНОЛ.
- Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические К-2-100(200)-34 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Стаканы для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Чашки фарфоровые выпарительные 3(4) по ГОСТ 9147-80.
- Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09 1181-89.
- Бутыли из полимерного материала с притертymi или винтовыми пробками вместимостью 250-500 см<sup>3</sup> для отбора и хранения проб.

**Примечания.**

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

**3.3 Реактивы**

- Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.
- Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77.
- Перекись водорода по ГОСТ 10929-76 (30%-ный водный раствор).
- Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77.
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77.
- Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.
- Калий-натрий виннокислый, (сегнетова соль) по ГОСТ 5845-79.
- Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478-75.
- Хлороформ по ГОСТ 20015-88 (перегнанный).
- Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79.
- Метиловый оранжевый индикатор.
- Бром по ГОСТ 4109-79.
- Натрий гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

**Примечания.**

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов никеля основан на взаимодействии ионов никеля в слабоаммиачной среде в присутствии сильного окислителя с диметилглиоксимом с образованием комплексного соединения красного цвета. Оптическая плотность окрашенного раствора измеряется при  $\lambda = 445$  нм.

## 5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

**5.1** При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

**5.2** Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

**5.3** Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

**5.4** Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

**5.5** Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектролориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

## 7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(20\pm5)$  °C;
- атмосферное давление  $(84,0\text{--}106,7)$  кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °C;
- напряжение сети  $(220\pm22)$  В.

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочного графика, контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор и хранение проб.

### 8.1 Подготовка прибора

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

### 8.2 Приготовление вспомогательных растворов

#### *8.2.1 Приготовление насыщенного водного раствора брома (бромной воды)*

Растворяют 2,5 см<sup>3</sup> брома в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Под слоем воды всегда должен находиться жидкий бром. Раствор хранят в темной склянке.

#### *8.2.2 Приготовление спиртового раствора диметилглиоксима с массовой долей 1 %*

Навеску 1 г диметилглиоксима помещают в коническую колбу и растворяют в 99 г этилового спирта.

#### *8.2.3 Приготовление раствора перекиси водорода с массовой долей 3 %*

5 см<sup>3</sup> 30 % раствора перекиси водорода помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

#### ***8.2.4 Приготовление раствора калия-натрия виннокислого с массовой долей 20 %***

Навеску 20 г калия-натрия виннокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

#### ***8.2.5 Приготовление раствора гидрохлорида гидроксиламина с массовой долей 10 %***

Навеску 10 г гидрохлорида гидроксиламина помещают в коническую колбу и растворяют в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

#### ***8.2.6 Приготовление раствора соляной кислоты***

42,5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

### **8.3 Приготовление градуировочных растворов**

#### ***8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>***

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 см<sup>3</sup> раствора должно содержаться 0,01 мг ионов никеля. Раствор готовят в день проведения анализа.

#### ***8.3.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,002 мг/см<sup>3</sup>***

10 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,002 мг никеля. Раствор готовят в день проведения анализа.

### **8.4. Построение градуировочных графиков**

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов никеля от 0,08 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 7 и 9.

Состав и количество образцов для построения градуировочных графиков приведены в таблице 2. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %.

**Таблица 2 – Состав и количество образцов для градуировки**

Номер образца	Массовая концентрация ионов никеля в градуировочных растворах в мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть раствора (см <sup>3</sup> ), помещаемая в мерную колбу на 25 см <sup>3</sup>	
		Основной градуировочный раствор с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup>	Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,002 мг/см <sup>3</sup>
1	0,00	0,00	0,00
2	0,08		1,00
3	0,12		1,50
4	0,16		2,00
5	0,24		3,00
6	0,32		4,00
7	0,48		6,00
8	0,80	2,00	10,00
9	1,20	3,00	
10	1,60	4,00	
11	2,00	5,00	
12	2,60	6,00	
13	3,20	8,00	
14	4,00	10,00	

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

## 8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{(t0E)_s}, \quad (1)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации ионов никеля в образце для градуировки,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации ионов никеля,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;

$u_{(t0E)_s}$  – стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения  $u_{(t0E)_s}$  приведены в Приложении А.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 8.6 Отбор и хранение проб

**8.6.1** Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб».

Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отобранный пробы должен быть не менее  $150 \text{ см}^3$ .

**8.6.2** Если пробы нельзя проанализировать в день отбора, их консервируют, подкисляя до  $\text{pH}$  менее 2 концентрированной азотной кислотой. Законсервированные пробы хранят не более 1 месяца.

Если требуется отдельно определить никель в растворимой и нерас-  
творимой формах, часть пробы фильтруют (до консервации), в ней опреде-  
ляют растворенную форму.

**8.6. 3** При отборе проб составляется сопроводительный документ по  
утвержденной форме, в котором указываются:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;  
место и время отбора;  
номер пробы;  
объем пробы;  
должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

## **9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

### **9.1 Устранение мешающих влияний**

**9.1.1** Хроматы и бихроматы восстанавливают несколькими каплями  
этилового спирта после подкисления пробы серной кислотой. Хром (III)  
затем отделяют, осаждая его разбавленным (1:4) раствором аммиака. Если  
присутствуют только ионы хрома (III), осаждают сразу раствором аммиака  
и отфильтровывают выпавший осадок.

**9.1.2** Медь, железо, кобальт, хром, марганец устраниют, проводя оп-  
ределение по п.9.2.2, в котором никель сначала экстрагируют хлорофор-  
мом в виде его диметилглиоксимата, а затем переводят в водный раствор.

**9.1.3** Для устранения мешающего влияния комплексных цианидов,  
роданидов и тиосульфатов отбирают такой объем пробы, чтобы в нем со-  
держалось не более 10 мг цианид-, роданид- и тиосульфат-ионов (а также  
других окисляемых активным хлором веществ) и приливают 20 см<sup>3</sup> рас-  
твора гипохлорита, в 1 см<sup>3</sup> которого содержится 2,5 мг активного хлора.

Раствор гипохлорита можно приготовить, растворяя в воде хлорную  
известь (8 г на 1 дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O), гипохлорит кальция или натрия, или пропуская  
хлор в раствор едкого натра. Определив в нем содержание активного хлора  
йодометрическим методом, его разбавляют дистиллированной водой до  
указанной выше концентрации. Дают пробе постоять 5 мин, затем прили-  
вают 5 см<sup>3</sup> разбавленной (1:3) серной кислоты и кипятят 20 мин.

**9.1.4** Для устранения мешающего влияния органических веществ,  
которые могут образовывать с тяжелыми металлами комплексные соеди-  
нения, отобранныю пробу сразу или по частям переносят в чашку, выпари-

вают до объема 50 см<sup>3</sup>, подкисляют концентрированной серной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, 2 см<sup>3</sup> 30 %-ного пероксида водорода (если проба содержала хроматы, они при этом восстановятся) и продолжают выпаривание до объема 15-20 см<sup>3</sup>, покрыв, если нужно, чашку часовым стеклом, чтобы избежать разбрызгивания жидкости.

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают еще 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, предварительно обмывая ею стенки чашки, добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, вносят несколько стеклянных шариков или капилляров, чтобы воспрепятствовать выбрасыванию жидкости толчками во время выпаривания, переносят колбу под тягу и выпаривают на плите до появления густых паров серной кислоты. Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты. Охладив раствор до комнатной температуры, его очень осторожно разбавляют дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>, приливая воду по стенкам небольшими порциями, перемешивая после добавления каждой порции. Нагревают почти до кипения, чтобы растворить все растворимые соли, и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, собирая фильтрат в колбу. Первую колбу промывают двумя порциями по 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, пропуская ее через тот же фильтрующий тигель, чтобы растворить и присоединить к фильтрату оставшиеся в фильтре растворимые частицы.

Фильтрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, после чего доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. В полученном растворе определяют никель, отбирая аликовтную часть раствора.

## 9.2 ХОД АНАЛИЗА

### 9.2.1 Вариант 1. При отсутствии мешающих определению металлов

Отбирают такой объем пробы (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с азотной и серной кислотами), чтобы в нем содержалось от 0,002 до 0,10 мг никеля, упаривают или разбавляют до 10 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 см<sup>3</sup> насыщенной бромной воды, перемешивают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью

25 см<sup>3</sup>. Приливают 3 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака, 1 см<sup>3</sup> раствора диметилглиоксимиа, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 445 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм.

#### *9.2.2 Вариант 2. В присутствии солей меди, железа, хрома, кобальта, марганца и др.*

Отбирают такой объем пробы (или раствора, полученного после разложения комплексных соединений выпариванием с азотной и серной кислотами), чтобы в нем содержалось от 0,002 до 0,10 мг никеля. Если обработки смесью азотной и серной кислот не было, а в пробе предполагается присутствие двухвалентного железа, проводят предварительное окисление последнего кипячением подкисленного раствора с 0,1 г персульфата аммония. Подкисляют, если надо, добавляя разбавленную соляную кислоту, вводят 1-5 см<sup>3</sup> 20 %-ного раствора калия-натрия виннокислого (в зависимости от содержания катионов, образующих осадок гидроксидов при подщелачивании раствора), вводят, если предполагают присутствие шестивалентного хрома, 2 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора гидрохлорида гидроксиамина и нейтрализуют разбавленным (1:1) раствором аммиака до pH = 7,5-9 по универсальной индикаторной бумаге.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 2 см<sup>3</sup> раствора диметилглиоксимиа, 3 см<sup>3</sup> хлороформа и смесь энергично встряхивают 30 с. После расслоения жидкости сливают хлороформный слой в другую делительную воронку и повторяют экстракцию еще двумя порциями хлороформа по 3 см<sup>3</sup>.

Соединенные порции хлороформного экстракта встряхивают во второй делительной воронке с 5 см<sup>3</sup> разбавленного (1:24) раствора аммиака в течение 1 мин и переносят в первую делительную воронку, которую перед этим ополаскивают дистиллированной водой. Затем проводят реэкстракцию никеля, для чего хлороформный раствор обрабатывают 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, сливают хлороформный слой в другую воронку, снова обрабатывают его 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, сливают хлороформ и соединяют водные солянокислые растворы.

В освобожденном таким образом от мешающих катионов растворе определяют никель по п.10.1.

Содержание никеля в мг/дм<sup>3</sup> находят по градуировочным графикам.

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию никеля  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (2)$$

где  $C$  - концентрация никеля, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$25$  - объем, до которого была разбавлена проба, в см<sup>3</sup>;

$V$  - объем, взятый для анализа, в см<sup>3</sup>.

10.2 За результат измерений принимают единичное значение или  $X_{cp}$  - среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (4)$$

где  $r$  - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

**Таблица 3 - Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности Р=0,95**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,005 до 0,05 вкл.	34	39
Св. 0,05 до 4 вкл.	25	31
Св. 4 до 10 вкл.	20	25

При невыполнении условия (3) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

## 11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:  $X \pm U$ , мг/дм<sup>3</sup>,

где  $X$  – результат измерений массовой концентрации никеля, мг/дм<sup>3</sup>,

$U$  – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата  $k=2$ ), мг/дм<sup>3</sup>.

$$U = 0,01 \cdot U_{отн.} \cdot X. \quad (5)$$

Значение  $U_{отн.}$  приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X \pm U_n$ , мг/дм<sup>3</sup>,  $P=0,95$ , при условии  $U_n < U$ , где  $U_n$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$ ), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

## 12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 12.1 Общие положения

*12.1.1* Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с п.5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

**12.1.2** При проведении контроля стабильности градуировочной характеристики в лаборатории используют либо приведенные в бюджете неопределенности стандартные отклонения промежуточной прецизионности, либо установленные в лаборатории, при выполнении следующего условия:  $\sigma_{R_a} \leq \sigma_{I(TOE)} \leq \sigma_R$ , где  $\sigma_R$  - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{I(TOE)}$  - стандартное отклонение (СКО) промежуточной прецизионности, приведенное в бюджете неопределенности;

$\sigma_{R_a}$  - СКО внутрилабораторной прецизионности, установленное в лаборатории при внедрении методики измерений.

## 12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d | \quad (6)$$

где  $X'_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации никеля в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4),  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$X_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации никеля в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4),  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

$C_d$  – величина добавки,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .

Норматив контроля  $K_\delta$  рассчитывают по формуле:

$$K_\delta = \sqrt{U_{\lambda, X}^2 + U_{\lambda, X'}^2} , \quad (7)$$

где  $U_{\lambda, X}$  и  $U_{\lambda, X'}$  - показатели точности результатов измерений (расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2), установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации никеля в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_\kappa \leq K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### 12.3 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_\kappa$  с нормативом контроля  $K$ .

Результат контрольной процедуры  $K_\kappa$  рассчитывают по формуле

$$K_\kappa = | C_{cp} - C | \quad (9)$$

где  $C_{cp}$  – результат измерений массовой концентрации никеля в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = 0,01 \cdot U_\lambda \cdot C, \quad (10)$$

где  $U_\lambda$  – значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата  $k=2$ ), установленное при реа-

лизации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

**Примечание** - Допустимо показатели точности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:

$U_L = 0,84 \cdot U(X)$  с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(информационное)**

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность <sup>3</sup> , %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 4 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 4 – 10 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов и дистilledированной воды, $u_2$ , %	B	2,1	1,9	1,9
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,3	2,1	2,1
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>4</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	A	12	9	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>4</sup> , $u_{I(TOE)}$ ( $\sigma_{I(TOE)}$ ), %	A	11	10	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	A	14	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		18	14	11
Расширенная относительная неопределенность, ( $U_{отн.}$ ) при $k = 2$ , %		36	28	22
<b>Примечания.</b>				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>3</sup> Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>4</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ  
(РОСПРИРОДНАДЗОР)  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ  
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»  
(ФБУ «ФЦАО»)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений

№ 011/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава природных и сточных вод.

разработанная ФБУ «ФЦАО» 117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А;  
и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.46-96 «Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом», 2013 г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО»

А.Б. Сучков

Дата выдачи: 07 октября 2013 г.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел./факс: (495) 781-64-95, [www.fcao.ru](http://www.fcao.ru)

## ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 011/01.00301-2010/2013 об аттестации  
методики измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах  
фотометрическим методом с диметилглиоксимом

на 2 листах

1 Показатели точности измерений<sup>1</sup> приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u$ , %	Расширенная относительная неопределенность <sup>2</sup> , $U$ при коэффициенте охвата $k = 2$ , %
От 0,005 до 0,05 вкл.	18	36
Св. 0,05 до 4 вкл.	14	28
Св. 4 до 10 вкл.	11	22

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации никеля

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации никеля

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 4 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 4 – 10 мг/дм <sup>3</sup>
Приготовление градуировочных растворов, $u_1$ , %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реагентов и дистиллированной воды, $u_2$ , %	B	2,1	1,9	1,9
Подготовка проб к анализу, $u_3$ , %	B	2,3	2,1	2,1
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости <sup>3</sup> , $u_r$ ( $\sigma_r$ ), %	A	12	9	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности <sup>3</sup> , $u_{(ПОЕ)}$ ( $\sigma_{(ПОЕ)}$ ), %	A	11	10	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, $u_R$ ( $\sigma_R$ ), %	A	14	11	9
Суммарная стандартная относительная неопределенность, $u_c$ , %		18	14	11
Расширенная относительная неопределенность, $(U_{опн})$ при $k = 2$ , %		36	28	22
Примечания:				
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.				
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.				

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.

<sup>2</sup> Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

<sup>3</sup> Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

**ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**  
 к свидетельству № 011/01.00301-2010/2013 об аттестации  
 методики измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах  
 фотометрическим методом с диметилглиоксисом  
 на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 – Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности $P = 0,95, \%$		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 0,05 – 4 мг/дм <sup>3</sup>	Св. 4 – 10 мг/дм <sup>3</sup>
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	г		
		34	25	20
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R		
		39	31	25

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»  
 Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,  
 дата выдачи: 12.11.2012 г.)



Т.Н. Попова