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.

gost.e-ecolog.ru

1 ВВЕДЕНИЕ

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

Диапазон измерений от 0,005 до 10 мг/дм^3.

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

Если массовая концентрация никеля в анализируемой пробе превышает 4 мг/дм^3, 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[1] – 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^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], 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

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 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 Р=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 притертыми или винтовыми пробками вместимостью 250-500 $см^3$ 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 ректификованный 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 фотоэлектроколориметра 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±5) °С;
- атмосферное давление (84,0-106,7) кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение сети (220±22) 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 $см^3$ брома в 100 $см^3$ 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 $см^3$ 30 % раствора перекиси водорода помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$ дистиллированной воды.

8.2.6 Приготовление раствора соляной кислоты

42,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1 Приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ 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/$см^3$

10 $см^3$ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ 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/$дм^3$. 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^3	Аликвотная часть раствора (см^3), помещаемая в мерную колбу на 25 см^3	
		Основной градуировочный раствор с концентрацией 0,01 мг/см^3	Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,002 мг/см^3
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^3.

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:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot 1{,}96 \cdot C \cdot u_{I(TOE)}, \qquad (1)$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации ионов никеля, мг/дм^3;

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(TOE)}$ 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. Объём отобранной пробы должен быть не менее 150 см^3.

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

Если требуется отдельно определить никель в растворимой и нерастворимой формах, часть пробы фильтруют (до консервации), в ней определяют 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 устраняют, проводя определение по п.9.2.2, в котором никель сначала экстрагируют хлороформом 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 содержалось не более 10 мг цианид-, роданид- и тиосульфат-ионов (а также других окисляемых активным хлором веществ) и приливают 20 $см^3$ раствора гипохлорита, в 1 $см^3$ которого содержится 2,5 мг активного хлора.

Раствор гипохлорита можно приготовить, растворяя в воде хлорную известь (8 г на 1 $дм^3$ H_2O), 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 приливают 5 $см^3$ 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 соединения, отобранную пробу сразу или по частям переносят в чашку, выпари-

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

Переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают еще 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, предварительно обмывая ею стенки чашки, добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты, вносят несколько стеклянных шариков или капилляров, чтобы воспрепятствовать выбрасыванию жидкости толчками во время выпаривания, переносят колбу под тягу и выпаривают на плитке до появления густых паров серной кислоты. Если жидкость не станет бесцветной, приливают еще 10 см^3 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^3, 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^3 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^3, обмывая колбу, где он находился, двумя порциями по 5 см^3 дистиллированной воды, после чего доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. В полученном растворе определяют никель, отбирая аликвотную 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^3, прибавляют 2 см^3 насыщенной бромной воды, перемешивают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью

25 см^3. Приливают 3 см^3 концентрированного раствора аммиака, 1 см^3 раствора диметилглиоксима, 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^3 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^3 10 %-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина и нейтрализуют разбавленным (1:1) раствором аммиака до pH = 7,5-9 по универсальной индикаторной бумаге.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, приливают 2 см^3 раствора диметилглиоксима, 3 см^3 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^3.

Соединенные порции хлороформного экстракта встряхивают во второй делительной воронке с 5 см^3 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^3 раствора соляной кислоты, сливают хлороформный слой в другую воронку, снова обрабатывают его 5 см^3 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^3 находят по градуировочным графикам.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Массовую концентрацию никеля X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

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

где C - концентрация никеля, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

25 - объем, до которого была разбавлена проба, в см^3;

V - объем, взятый для анализа, в см^3.

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

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (4)$$

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

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	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^3,

где X – результат измерений массовой концентрации никеля, мг/дм^3;

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

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

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

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm U_л$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - 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: $\sigma_{R_л} \leq \sigma_{I(TOE)} \leq \sigma_R$, где σ_R - стандартное отклонение (СКО) воспроизводимости, приведенное в бюджете неопределенности;

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

$\sigma_{R_л}$ - 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 $К_к$ с нормативом контроля $К$.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right| \qquad (6)$$

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

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

$C_д$ – величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля $K_д$ рассчитывают по формуле:

$$K_д = \sqrt{U_{л,X}^2 + U_{л,X'}^2} \quad , \qquad (7)$$

где $U_{л,X}$ и $U_{л,X'}$ - 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^3.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

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 $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = | C_{ср} - C | \qquad (9)$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}01 \cdot U_л \cdot C, \qquad (10)$$

где $U_л$ - 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:

$$K_к \leq K \qquad (11)$$

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:

$U_л = 0,84 \cdot U(X)$ 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[3], %		
		От 0,005 – 0,05 мг/дм^3	Св. 0,05 – 4 мг/дм^3	Св. 4 – 10 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов 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[4], u_r (σ_r), %	A	12	9	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	11	10	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_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

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.

[3] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[4] 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

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел. 648-606А, 608-1617, г. Москва, 2005 г.

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[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], 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^3	Св. 0,05 – 4 мг/дм^3	Св. 4 – 10 мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов 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[3], u_r (σ_r), %	A	12	9	7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(TOE)}$ ($\sigma_{I(TOE)}$), %	A	11	10	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R, (σ_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
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.				

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[3] 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 диметилглиоксимом
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^3	Св. 0,05 – 4 мг/дм^3	Св. 4 – 10 мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r		
		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

gost.e-ecolog.ru