МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Министра
_____ В.Ф. Костин
29 марта 1996 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ.

ПНД Ф 14.1.46—96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1996 г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 + ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.01.03.021/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 1 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ» МПР России от 03.03.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб сточных вод для определения в них ионов никеля при массовой концентрации от 0,08 до 4,0 мг/дм^3 фотометрическим методом с диметилглиоксимом.

Если массовая концентрация ионов никеля в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация ионов никеля соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе цианидов, роданидов, большого количества органических веществ, а также меди, железа, кобальта, хрома, марганца, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.10).

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

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. Максимум светопоглощения соответствует длине волны $\lambda = 445$ нм.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0,08 до 0,50 вкл.	30	10	12
св. 0,50 до 4,0 вкл.	10	3	4

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. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 445$ нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 и 50 мм.

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

Сушильный шкаф электрический, ОСТ 16.0.801.397.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919

ГСО с аттестованным содержанием никеля с погрешностью не более 1%.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-25(50,100)-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки мерные 6(7)-1(2,5,10) по **ГОСТ 29227**[@].

Воронки делительные ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336.

Колбы конические К-2-100(200)-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336.

Чашки фарфоровые выпарительные 3(4) по ГОСТ 9147.

Бутыли из стекла или полиэтилена с притертыми или винтовыми пробками вместимостью 250-500 $см^3$ для отбора и хранения проб.

3.3. Реактивы, материалы

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828.

Перекись водорода (30%-ный водный раствор) по ГОСТ 10929.

Спирт этиловый ректификованный технический по **ГОСТ 18300**[@].

Серная кислота по ГОСТ 4204.

Азотная кислота по ГОСТ 4461.

Соляная кислота по ГОСТ 3118.

Калий-натрий виннокислый, (сегнетова соль) по ГОСТ 5845.

Аммония персульфат по ГОСТ 20478.

Хлороформ ТУ 6-09-06-800 (перегнанный).

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456 .

Метиловый оранжевый индикатор по ГОСТ 10816.

[@]**Бром по ГОСТ 4109** [@].

[@]**Натрий гидроксид по ГОСТ 4328**[@].

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09 1181.

Все реактивы должны быть квалификации т.д.а. или х.ч.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа и изучивший инструкции по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5)°С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм.рт.ст);
относительная влажность (80±5) %;
напряжение сети (220±10) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

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

7.1. Пробы воды отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объём отобранной пробы должен быть не менее 150 $см^3$.

7.2. Пробы анализируют в день отбора или консервируют добавлением 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты на 1 $дм^3$ пробы (нельзя консервировать при наличии цианидов). Если требуется отдельно определить никель в растворимой и нерастворимой формах, часть пробы фильтруют (до консервации), в ней определяют растворенную форму.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место и время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

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).

2,5 см^3 брома растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Под слоем воды всегда должен находиться жидкий бром. Раствор хранят в темной склянке.

8.2.2. Приготовление 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима.

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

8.2.3. Приготовление 3%-ного раствора пероксида водорода.

5 см^3 30%-ной пероксида водорода помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.4. Приготовление 20%-ного раствора калия-натрия винокислого.

Навеску 20 г калия-натрия винокислого помещают в коническую колбу и растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды.

8.2.5. Приготовление 10%-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина.

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 растворов ионов никеля

8.3.1. Приготовление основного раствора.

Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. В 1 $см^3$ раствора должно содержаться 0,01 мг никеля. Раствор готовят в день проведения анализа.

8.3.2. Приготовление рабочего раствора.

10 $см^3$ основного 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 проведения анализа должны соответствовать описанным в пунктах 6 и 10.

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 раствор с концентрацией 0,01 мг/см^3	Рабочий 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**[Ф)]		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.

ПНД Ф 14.1.46-96 [Ф)] ***Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.***

8.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партии реактивов. 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:

$$| X - C | \leq 1{,}96 \sigma_{R_л},$$

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

C – аттестованное значение массовой концентрации никеля в образце для градуировки, мг/дм^3;

$\sigma_{R_л}$ – среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Примечание. Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

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.

9. УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ВЛИЯНИЙ

9.1. Хроматы и бихроматы восстанавливают несколькими каплями этилового спирта после подкисления пробы серной кислотой. Хром $^{(3+)}$ затем отделяют, осаждая его разбавленным (1:4) раствором аммиака. Если присутствуют только ионы хрома $^{(3+)}$, осаждают сразу раствором аммиака и отфильтровывают выпавший осадок.

9.2. Медь, железо, кобальт, хром, марганец отделяют вариантом метода (см. п.10.2.), в котором никель сначала экстрагируют хлороформом в виде его диметилглиоксимата, а затем переводят в водный раствор.

9.3. 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 иодометрическим методом, его разбавляют дистиллированной водой до указанной выше концентрации. Дают пробе постоять 5 минут, затем приливают 5 см^3 разбавленной (1:3) серной кислоты и кипятят 20 мин.

9.4. Для устранения мешающего влияния органических веществ, которые могут образовывать с тяжелыми металлами комплексные соединения, отобранную пробу сразу или по частям переносят в чашку, выпаривают 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.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Вариант 1. В 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 минут измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 445 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм.

10.2. 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.

При анализе проб воды выполняют не менее двух параллельных определений.

11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание никеля X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}$$, 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.

ПНД Ф 14.1.46-96 ®Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \ (X_1 + X_2)/200, \qquad (1)$$

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

Таблица 3

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
св. 0,08 до 0,50 вкл.	28
св. 0,50 до 4,0 вкл.	8

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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 4.

Таблица 4

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
св. 0,08 до 0,50 вкл.	34
св. 0,50 до 4,0 вкл.	11

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

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1 Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_{ср}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12.2 В том случае, если массовая концентрация никеля в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы массовая концентрация никеля соответствовала регламентированному диапазону.

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta'$, P=0,95;

где $\pm \Delta'$ - значение характеристики погрешности результатов анализа, откорректированное на величину погрешности взятия аликвоты.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации никеля в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации никеля в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 11.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср}}},$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации никеля в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2)$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение (рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6

1.
2.
среднее.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224

Факс: (3432) 502-117
Телефон: (3432) 502-295
E-mail: puneva@uniim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia

Fax: (3432) 502-117
Phone: (3432) 502-295
E-mail: puneva@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.021 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом,*

разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %
от 0.08 до 0.50 вкл.	30	10	12
св. 0.50 до 4.0 вкл.	10	3	4

2.Диапазон измерений, 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 0.08 до 0.50 вкл.	28	34
св. 0.50 до 4.0 вкл.	8	11

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Пята выдачи свидетельства 02.02.2004 г.

gost.e-ecolog.ru

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский