ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.494-
2006

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИКЕЛЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Ростов-на-Дону
2006

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт».

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Е.Л. Селютина.

3 СОГЛАСОВАН с Начальником УМЗА и ГУ «ЦКБ ГМП» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 24 апреля 2006 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт», свидетельство об аттестации № 149.24-2005 от 07.10.2005.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.494-2006 от 28.06.2006 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.494-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в водах суши фотометрическим методом с диметилглиоксимом»

## Введение

Никель – малораспространенный элемент земной коры, однако, его соединения довольно часто присутствуют в природных водах. Наиболее распространенными природными минералами никеля являются никелby NiAs, железоникелевый колчедан $(Fe,Ni)_9S_8$, мышьяковоникелевый блеск NiAsS, миллерит NiS.

Основным природным источником поступления никеля в поверхностные воды являются горные породы, процессы выветривания которых сопровождаются растворением. Значительная часть никеля поступает с подземным стоком. Никель также может попадать в воду в результате разложения растительных и животных организмов, присутствующих в водоемах.

Антропогенным источником появления никеля в водных объектах являются сточные воды ряда производств, прежде всего гальванических цехов, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива.

Никель оказывает влияние на действие многих ферментов, усиливает синтез аминокислот, содержащих серу, благоприятно влияет на образование гемоглобина в крови животных при условии одновременного введения в организм солей железа. Однако при повышенном содержании многие соединения никеля обладают канцерогенными свойствами. Свободные ионы никеля $Ni^{2+}$ примерно в 2 раза более токсичны, чем его комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами.

Наиболее распространены соединения никеля в степени окисления +2. Соединения Ni(III) образуются, как правило, в щелочной среде при наличии сильных окислителей. Ni(II) образует многочисленные комплексные соединения, наиболее прочные из которых содержат лиганды с донорными атомами азота.

На состав и формы нахождения соединений никеля в водах оказывают существенное влияние такие факторы как величина pH и Eh, присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода, а также наличие микроорганизмов, окисляющих и восстанавливающих никель. В природных водах никель в основном присутствует во взвешенном состоянии; растворенные формы никеля преимущественно представлены комплексными соединениями, доминирующее положение среди которых занимают комплексы с гуминовыми и фульвокислотами.

В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля не превышает единиц микрограммов в кубическом дециметре, в загрязненных она может составлять несколько десятков микрограммов в кубическом дециметре.

Содержание никеля в поверхностных водах нормируется. ПДК растворенных форм никеля в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/дм$^3$. В водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК составляет 0,02 мг/дм$^3$.

РД 52.24.494-2006

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИКЕЛЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Дата введения 2006-07-01

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм никеля в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,005 до 0,400 мг/дм$^3$ фотометрическим методом. Допускается выполнение измерений никеля в пробах воды с массовой концентрацией, превышающей 0,400 мг/дм$^3$ после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

*Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.*

## 3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при измерении массовой концентрации никеля

| Диапазон измерений массовой концентрации никеля X, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,005 до 0,050 включ. | 0,001+0,02· X | 0,001+0,04· X | 0,09· X | 0,002+0,12· X |
| Св. 0,050 до 0,400 включ. | 0,002 | 0,001+0,04· X | 0,005 | 0,005+0,08· X |

При выполнении измерений никеля в пробах с массовой концентрацией свыше 0,200 мг/дм$^3$ после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot \eta$, где $\Delta$ – погрешность измерения концентрации никеля в разбавленной пробе; $\eta$- степень разбавления.

Предел обнаружения никеля составляет 0,003 мг/дм$^3$ .

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

## 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-2, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов никеля ГСО 7265-96 (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см$^3$ - 1 шт.
500 см$^3$ - 1 шт.

4.1.6 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 или колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см$^3$ - 7 шт.

4.1.7 Пробирка коническая (исполнения 1) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$.

4.1.8 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 2 шт.
2 $см^3$ – 7 шт.
5 $см^3$ – 4 шт.

4.1.9 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ - 1 шт.
25 $см^3$ - 1 шт.
100 $см^3$ - 2 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ - 4 шт.

4.1.12 Воронки делительные ВД исполнения 1,3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 $см^3$ - 8 шт.
250 $см^3$ - 4 шт.

4.1.13 Стаканы Н-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
100 $см^3$ - 1 шт.
250 $см^3$ - 1 шт.
500 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82 - 2 шт.

4.1.15 Часовые стекла - 4 шт.

4.1.16 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 75 мм - 1 шт.

4.1.17 Палочки стеклянные - 7 шт.

4.1.19 Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336 – 82

4.1.20 Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,25-0,5 $дм^3$.

4.1.21 Установка из термически стойкого стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба К-1 вместимостью 1 $дм^3$ с конусным

шлифом 29/32, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм с конусными шлифами 19/26-29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник прямой ХПТ исполнения 1 длиной 400 мм и аллонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.1.22 Чашка ЧБН (Петри) исполнения 2 по ГОСТ 25336-82.

4.1.23 Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной (ПОР 100-160), диаметром 37-46 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.24 Шпатель.

4.1.25 Склянки для хранения растворов и растворителей из светлого и темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$, 250 $см^3$, 500 $см^3$, 1000 $см^3$.

4.1.26 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 250 $см^3$ и 500 $см^3$.

4.1.27 Холодильник бытовой.

4.1.28 Установка для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 60 $см^3$ или электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.29 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.30 Насос вакуумный лабораторный любого типа.

4.1.31 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

### 4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Натрий лимоннокислый (цитрат натрия) 5,5-водный по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

4.2.2 Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, х.ч. или ч.д.а., перекристаллизованный.

4.2.3 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

4.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 3180-79, х.ч.

4.2.5 Йод по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

4.2.6 *Калий йодистый (йодид калия) по* ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

4.2.7 Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

4.2.8 Диметилглиоксим по ГОСТ 5828-77, ч.д.а.

4.2.9 Дифенилдитиокарбазон (дитизон), ч.д.а.

4.2.10 Этиловый спирт ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.12 Вода бидистиллированная (дистиллированная вода, вторично перегнанная на кварцевой или стеклянной установке).

4.2.13 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.14 Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.

4.2.15 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

## 5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации никеля фотометрическим методом основано на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителя с образованием комплексного соединения коричневато-красного цвета с максимумом в спектре поглощения при 445 нм.

Никель предварительно выделяют из пробы воды экстракцией хлороформом в виде диметилглиоксимата с последующей реэкстракцией его в водную фазу.

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации никеля в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредно действующие вещества подлежат сбору и регенерации или утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику.

## 8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

## 9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,25 $дм^3$.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в дистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют соляной кислотой (1:1), из расчета 2 $см^3$ на 100 $см^3$ воды. Пробы хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

## 10 Подготовка к выполнению измерений

### 10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор цитрата натрия

К 30 г цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$) приливают 100 $см^3$ бидистиллированной воды и перемешивают до растворения. Полученный раствор следует очистить двукратной экстракцией раствором дитизона в хлороформе в течение 1 мин (по 10 $см^3$). Для приготовления последнего 10 мг дитизона растворяют в 20 $см^3$ хлороформа.

Раствор цитрата натрия хранят не более 3 мес. в полиэтиленовой посуде.

10.1.2 Раствор аммиака (1:1)

К 100 $см^3$ концентрированного раствора аммиака приливают 100 $см^3$ бидистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

10.1.3 Раствор аммиака, 0,5 моль/$дм^3$

В 250 $см^3$ бидистиллированной воды растворяют 10 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленой посуде.

10.1.4 Раствор соляной кислоты (1:1)

К 100 $см^3$ бидистиллированной воды приливают 100 $см^3$ концентриро-

ванной соляной кислоты. Раствор устойчив.

10.1.5 Раствор соляной кислоты, 0,5 моль/дм$^3$

К 470 см$^3$ бидистиллированной воды прибавляют 21 см$^3$ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

10.1.6 Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В 350 см$^3$ дистиллированной воды растворяют 10 см$^3$ концентрированной соляной кислоты.

10.1.7 Йодная вода

В стакан вместимостью 250 см$^3$ помещают 0,64 г кристаллического йода, приливают 20 см$^3$ бидистилированной воды и при интенсивном перемешивании добавляют небольшими порциями йодид калия до полного растворения йода; затем приливают еще 80 см$^3$ бидистилированной воды и перемешивают. Хранят раствор в темной склянке не более 1 мес.

10.1.8 Раствор диметилглиоксима

К 1,0 г диметилглиоксима приливают 100 см$^3$ этилового спирта и перемешивают до полного растворения. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более месяца.

10.1.9 Персульфат аммония, перекристаллизованный

Описание способа перекристаллизации персульфата аммония приведено в приложении А.

### 10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочный раствор с массовой концентрацией никеля 0,100 мг/см$^3$ готовят из ГСО с концентрацией никеля 1,0 мг/см$^3$. Вскрывают ампулу ГСО и переносят ее содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5 см$^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 5 см$^3$ с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, добавляют 5 см$^3$ бидистиллированной воды и 1 см$^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию никеля 0,100 мг/см$^3$.

Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более 6 мес.

10.2.2 С помощью градуированной пипетки вместимостью 2 $см^3$ помещают 2,0 $см^3$ раствора ионов никеля с концентрацией 0,100 $мг/см^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию никеля 0,002 $мг/см^3$.

Раствор используют в течение рабочего дня.

### 10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления образцов для градуировки в делительные воронки вместимостью 250 $см^3$, содержащие 100 $см^3$ дистиллированной воды, с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ помещают 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией никеля 0,002 $мг/см^3$ и добавляют по 2 $см^3$ соляной кислоты (1:1). Содержание никеля в полученных образцах равно 0; 0,0005; 0,0010; 0,0020; 0,0050; 0,0100; 0,0150; 0,0200 мг. Образцы анализируют, как описано в разделе 11.

Градуировочную зависимость оптической плотности от содержания никеля в образце в миллиграммах рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене прибора или использовании диметилглиоксима из новой партии.

### 10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз при приготовлении нового раствора диметилглиоксима.

Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не мене 3). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условий:

$$|X-C| < d, \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения содержания никеля в образце, мг;

C - приписанное значение содержания никеля в образце, мг.

d - допустимое расхождение между измеренным и приписанным значением содержания никеля в образце, мг (таблица 2).

Таблица 2 - Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания никеля в образцах при контроле стабильности градуировочной характеристики

| Приписанное значение содержания никеля в образце, мг | 0,0005 | 0,0010 | 0,0020 | 0,0050 | 0,0100 | 0,0150 | 0,0200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Допустимое расхождение d, мг | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0003 | 0,0005 | 0,0007 | 0,0009 |

Если условие стабильности не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями содержания никеля в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

## 11 Выполнение измерений

### 11.1 Выполнение измерений с разрушением органической матрицы кипячением с персульфатом аммония

В термостойкие конические колбы вместимостью 250 $см^3$ помещают 100 $см^3$ законсервированной (см. раздел 9) анализируемой воды (если вода не была законсервирована, приливают 2 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1), добавляют 0,1 г персульфата аммония, и кипятят пробу, не допуская резкого уменьшения объема, в течение 20-25 мин, отсчитывая время с момента закипания. Пробу охлаждают, количественно переносят в чистый стакан вместимостью 250 $см^3$, добавляют 2,0 $см^3$ раствора цитрата натрия, затем раствором аммиака (1:1) доводят pH до значений от 7,5 до 8,0, контролируя кислотность пробы при помощи pH-метра. Электроды pH-метра после каждого раствора, содержащего никель, необходимо тщательно обмывать раствором соляной кислоты 0,5 $моль/дм^3$.

После нейтрализации пробу переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора диметилглиоксима, 3 $см^3$ хлороформа и встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин.

Дают пробе расслоиться в течение нескольких минут, затем круговыми движениями перемешивают ее и вновь оставляют на 1-2 мин. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$. Экстрагирование повторяют еще дважды порциями хлороформа по 3,0 $см^3$, сливая каждый раз экстракт в ту же делительную воронку. Соединенные порции экстракта встряхивают в делительной воронке с 5,0 $см^3$ раствора аммиака 0,5 $моль/дм^3$ в течение 1 мин и, после разделения фаз, переносят хлороформный слой во вторую делительную воронку вместимостью 25 $см^3$. Аммиачный раствор, оставшийся в первой воронке встряхивают с 2,0 $см^3$ хлороформа 1 мин. После разделения полученный экстракт присоединяют к экстракту, находящемуся во второй делительной воронке. Аммиачный раствор отбрасывают, а воронку 2-3 раза ополаскивают бидистиллированной водой. К содержимому второй воронки добавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,5 $моль/дм^3$ и реэкстрагируют никель, встряхивая содержимое делительной воронки

в течение 1 мин. После расслоения хлороформный слой переносят в первую воронку и повторяют реэкстракцию таким же объемом раствора соляной кислоты.

Солянокислые растворы из обеих воронок переносят в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, ополаскивают воронки 5 $см^3$ бидистиллированной воды, помещая промывную воду в ту же пробирку. Затем к раствору в пробирке добавляют 1 $см^3$ йодной воды и 2 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Раствор охлаждают до комнатной температуры, затем приливают 1 $см^3$ раствора диметилглиоксима, доводят объем бидистиллированной водой до 25 $см^3$ и перемешивают.

Одновременно с серией проб выполняют холостой опыт со 100 $см^3$ бидистиллированной воды.

Через 20 - 25 мин (не позже!) измеряют оптическую плотность пробы на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 445 нм, на фотометре, снабженном светофильтрами, при длине волны 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, следует повторить измерение, используя меньшую аликвоту исходной пробы воды, разбавленную бидистиллированной водой до 100 $см^3$. Аликвоту выбирают таким образом, чтобы содержание никеля в ней находилось в пределах от 0,0050 до 0,020 мг.

Сливы хлороформа после выполнения измерений собирают в отдельную темную склянку с надписью "Слив хлороформа", содержащую небольшое количество дистиллированной воды, и затем регенерируют в соответствии с приложением Б или утилизируют согласно установленным правилам.

### 11.2 Выполнение измерений с разрушением органической матрицы УФ-облучением

Для разрушения органической матрицы УФ-облучением 100 $см^3$ законсервированной анализируемой воды вносят в кварцевые пробирки

(если вода не была законсервирована, приливают в пробирку раствор соляной кислоты (1:1) из расчета 2 $см^3$ на 100 $см^3$ воды), добавляют персульфат аммония из расчета 0,1 г на 100 $см^3$ воды и облучают пробу 20 мин. После облучения пробу количественно переносят в чистый стакан вместимостью 250 $см^3$, и проводят определение, как описано в 11.1.

### 11.3 Мешающие влияния и их устранение

Выполнению измерений массовой концентрации никеля мешают ионы меди и кобальта, которые экстрагируются хлороформом вместе с ионами никеля в виде диметилглиоксиматов. Влияние меди и кобальта устраняют встряхиванием хлороформного экстракта с разбавленным раствором аммиака. При этом указанные ионы переходят в виде аммиакатов в водную фазу. В экстракте остаются лишь малые количества ионов меди и кобальта, которые не мешают определению, поскольку при реэкстракции соляной кислотой никель переходит в водную фазу, а примеси этих металлов остаются в хлороформе.

Мешающее влияние железа устраняется на стадии экстракции.

Мешающее влияние на выполнение измерений могут оказывать органические вещества, связывающие никель в прочные комплексы или приводящие к образованию стойкой эмульсии в хлороформе. Влияние органических веществ устраняют, разрушая их с помощью персульфатного окисления или УФ-облучения.

## 12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 По градуировочной зависимости находят содержание никеля q, мг, в анализируемой аликвоте пробы.

Массовую концентрацию никеля в анализируемой пробе воды X, $мг/дм^3$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где q - содержание никеля в аликвоте, найденное по градуировочной зависимости, мг;

V - объем аликвоты анализируемой воды, $см^3$.

Если измерение проводилось после разбавления пробы, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

12.2 Результат измерения X, $мг/дм^3$ в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \ мг/дм^3 \ (P = 0,95), \qquad (3)$$

где $\pm \Delta$ - границы характеристик погрешности результатов измерения для данной массовой концентрации никеля, $мг/дм^3$ (таблица 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (4)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, $мг/дм^3$ .

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

12.4 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C |, \qquad (5)$$

где $X'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации никеля в пробе с известной добавкой, мг/дм$^3$;

X – результат измерения массовой концентрации никеля в рабочей пробе мг/дм$^3$;

C – величина добавки, мг/дм$^3$.

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{л,x'})^2 + (\Delta_{л,x})^2}, \qquad (6)$$

где $\Delta_{лX'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации никеля в пробе с добавкой, мг/дм$^3$;

$\Delta_{лX}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации никеля в рабочей пробе, мг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лx'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{x'}$ и $\Delta_{лx} = 0{,}84 \cdot \Delta_{x}$ .

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77\sigma_R \,. \qquad (8)$$

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

**Приложение А**
(рекомендуемое)

***Перекристаллизация персульфата аммония***

В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 100 г персульфата аммония при нагревании до температуры 40-45 °С. Раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в термостойкий стакан вместимостью 250 $см^3$ и охлаждают в бане со льдом, перемешивая раствор палочкой. Фильтрующую воронку с пористой пластиной (ПОР 100-160) промывают раствором соляной кислоты (1:1) и дистиллированной водой, отфильтровывают через него под вакуумом выпавшие кристаллы персульфата аммония и промывают их 10-20 $см^3$ охлажденной бидистиллированной воды. Сушат персульфат аммония в темном месте при комнатной температуре. Фильтрат можно использовать для перекристаллизации еще одной порции персульфата аммония (около 50 г).

Высушенный препарат хранят в плотно закрытой склянке в эксикаторе при комнатной температуре в течение 6 месяцев.

**Приложение Б**
(рекомендуемое)

## Регенерация хлороформа

Хлороформные экстракты и другие сливы хлороформа, образующиеся в процессе анализа, собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды. Для регенерации слив хлороформа переносят в делительную воронку, добавляют соляную кислоту (1:1) из расчета 10 $см^3$ на 0,5 $дм^3$ хлороформа и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания и разделения слоев хлороформ сливают в другую делительную воронку и дважды промывают дистиллированной водой из расчета 20 $см^3$ на 0,5 $дм^3$. После разделения слоев хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 бумажных фильтра «белая лента» в круглодонную колбу.

Перегоняют хлороформ, отбирая фракцию, кипящую при температуре 60,5 – 62 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки отбрасывают. Повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

Для выполнения измерений массовой концентрации никеля в воде можно использовать также сливы хлороформа, образующиеся при определении нефтепродуктов. Регенерация этих сливов проводится согласно приведенной выше методике.

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**


| | |
|---|---|
| 344090, г. Ростов-на-Дону<br>пр. Стачки, 198 | Факс: (863) 222-44-70<br>Телефон (863) 222-66-68<br>E-mail gost.e-ecolog.ru |


# СВИДЕТЕЛЬСТВО N 149.24-2005
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации никеля в водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом,*
разработанная ГУ *«Гидрохимический институт»*
и регламентированная *РД 52 24.494-2006*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2005 г.
Аттестация осуществлена по результатам *экспериментальных исследований*

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

1 Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации никеля, X, мг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, мг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводи-мости) $\sigma_R$, мг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta_c$, мг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 0,005 до 0,050 включ. | 0,001+0,02· X | 0,001+0,04· X | 0,09· X | 0,002+0,12· X |
| Св. 0,050 до 0,400 включ. | 0,002 | 0,001+0,04· X | 0,005 | 0,005+0,08· X |

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации никеля, Х, мг/дм$^3$ | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности Р=0,95) R, мг/дм$^3$ |
|---|---|---|
| От 0,005 до 0,050 включ. | 0,003+0,05· Х | 0,003+0,11· Х |
| Св. 0,050 до 0,400 включ. | 0,005 | 0,003+0,11· Х |

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения 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 исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.494-2006.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 07 октября 2005 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.Назарова А.А.Назарова

gost.e-ecolog.ru