ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
июня 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) СЕЛЕНА В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ОРТОФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

ПНД Ф 16.1:2.2:3.15-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1998 г.

(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику и ФГУ «ФЦАМ МПР России»

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России».

Протокол № 9 заседания НТС от 12.10.2004 г.

Директор Г.М. Цветков

Разработчик: ВИМС им. Н.М. Федоровского
Адрес: 109017, г. Москва, Старомонетный пр., 31
Телефон: (095) 953-15-37

В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.03.276/2004 в МВИ внесены изменения ***(Протокол № 9 заседания НТС ФГУ «ФЦАМ МПР России» от 12.10.2004).***

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методика предназначена для определения селена в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его обогащения и переработки, отвалах, промышленных отходах горнодобывающего, строительного и теплоэнергетического производства; почвах, илах, донных отложениях, углях при содержании от 5 до 10000 мг/кг.

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на способности селена образовывать при pH 1,0-2,5 соединение с *о*-фенилендиамином, поглощающее излучение в ультрафиолетовой области спектра. Максимум светопоглощения комплекса находится при 335 нм, молярный коэффициент светопоглощения равен 17800. Реакция ускоряется в присутствии муравьиной кислоты. Экстракция толуолом повышает чувствительность и селективность методики.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
от 5 до 10 вкл.	21	30	60
св. 10 до 20 вкл.	20	28	56
св. 20 до 50 вкл.	15	21	42
св. 50 до 100 вкл.	11	16	32
св. 100 до 200 вкл.	8	12	24
св. 200 до 500 вкл.	6	9	18
св. 500 до 1000 вкл.	4	6,5	13
св. 1000 до 2000 вкл.	3	5	10
св. 2000 до 5000 вкл.	2,5	4	8
св. 5000 до 10000 вкл.	2	3,5	7

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

3.1 Средства измерений, оборудование

- Спектрофотометр любого типа или фотоколориметр, снабженный светофильтром с максимумом пропускания в области 320-350нм.

- Весы лабораторные любого типа, например ВЛР-200, ГОСТ 24104-2001.

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- Электрическая плитка, ГОСТ 14919-83.

- Государственные стандартные образцы состава с аттестованным содержанием селена от 5 до 100 мг/кг, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО должны быть близкими по составу и содержанию селена к анализируемым пробам.

- Стандартные образцы состава раствора (ГСОР) селена с погрешностью аттестованного значения не более 1% при P=0,95. Массовая концентрация селена в ГСОР должна быть не менее 0,5 мг/см^3 и не более 2 мг/см^3.

- Пипетки градуированные вместимостью 1, 2 см^3, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10, 15 см^3, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные 1-50 (100, 200, 500)-2, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100), ГОСТ 1770-74.

- Стаканы В-2-100 (300) ТХС, ГОСТ 25336-82.
- Колбы конические КН-2-100 (250)-34 ТХС, ГОСТ 25336-82.
- Воронки делительные ВД-1-100 ХС, ГОСТ 25336-82.
- Воронки В-36-80-ХС, ГОСТ 25336-82.
- Чашки из стеклоуглерода СУ-2000.
- Чашки из платины 115-2, ГОСТ 6563-75.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1.

3.2. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, ГОСТ 4461-77.
- Серная кислота, ГОСТ 4207-77.
- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.
- Ортофосфорная кислота, ГОСТ 6552-80.
- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.
- Хлорная кислота, ТУ 6-09-2878.
- Муравьиная кислота, ГОСТ 5848-73.
- Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.
- Водорода пероксид, ГОСТ 10929-76.
- Аммония хлорид, ГОСТ 3773-72.
- Калия йодид, ГОСТ 4232-74.
- Меди сульфат, ГОСТ 4165-78.
- Натрия хлорид, ГОСТ 4233-77.

- Натрия арсенат, ТУ 6-09-2381.

- Натрия гипофосфит, ГОСТ 200-76.

- Цинк гранулированный, ТУ 6-09-5294-86.

- Мочевина, ГОСТ 6691-77.

- Этиловый спирт ректификованный, ГОСТ 18300-87.

- Эриохром черный Т (хромоген черный).

- *о*-Фенилендиамин, ТУ 6-09-05-1291.

- Уголь активированный марки БАУ, ГОСТ 6217-74.

- Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), ГОСТ 10652-73.

- Толуол, ГОСТ 5789-78.

- Селен металлический, ГОСТ 10298-79.

- Вода дистиллированная, ГОСТ 6907-72.

- Фильтры обеззоленные, «белая лента», диаметр 9 см, ТУ 6-09-1678-86.

- Универсальная индикаторная бумага, ТУ 6-09-1181-76.

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

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

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического и спектрофотометрического анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура окружающего воздуха	(20±5)° С;
Относительная влажность	не более 80% при t=25° С;
Атмосферное давление	(84-106) кПа;
Частота переменного тока	(50±1) Гц;
Напряжение в сети	(220±22) В.

7 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 28168-89; донных отложений в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в которой указывается:

- цель анализа;
- место, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

Прибор должен быть поверен.

8.2 Приготовление вспомогательных растворов

8.2.1 Серная кислота, разбавленная 1:1.

К объему дистиллированной воды прибавляют равный объем серной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:4.

К 400 см^3 дистиллированной воды прибавляют 100 см^3 соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.4 Соляная кислота, разбавленная 1:9.

К 900 см^3 дистиллированной воды прибавляют 100 см^3 соляной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.5 Ортофосфорная кислота, разбавленная 1:7.

К 70 см^3 дистиллированной воды прибавляют 10 см^3 ортофосфорной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.6 Муравьиная кислота, разбавленная 1:9.

К 90 см^3 дистиллированной воды прибавляют 10 см^3 муравьиной кислоты. Срок хранения не ограничен.

8.2.7 Меди сульфат, 2 %-ный раствор.

2 г сульфата меди растворяют в 98 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.8. Раствор натрия арсената.

0,5 г арсената натрия растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.9 Натрия гипофосфит, 8 %-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:1 (реактив для осаждения).

8 г гипофосфита натрия растворяют в 92 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Срок хранения не ограничен.

8.2.10 Мочевина, 50 %-ный раствор.

50 г мочевины растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

8.2.11 о-Фенилендиамина, 1% раствор.

Раствор готовят перед употреблением. 1 г реактива растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. При необходимости, если раствор окрашен, его очищают: к 100 $см^3$ раствора прибавляют 0,1 г активированного угля марки БАУ, хорошо перемешивают в течение 4-5 мин. и фильтруют через фильтр «белая лента».

8.2.12 Трилон Б, раствор с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента.

18,6 г трилона Б растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка как описано в п. 8.2.16.

8.2.13 Раствор хлорида цинка с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ эквивалента.

На технических весах взвешивают 1,75 г металлического цинка, смачивают его небольшим количеством соляной кислоты и сразу же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105^{0}С в течение 1 часа, затем охлаждают и взвешивают на аналитических весах.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, в которую предварительно вносят 10 $см^3$ дистиллированной воды и 1,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют. После растворения цинка объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка C_{Zn} (1/2 $ZnCl_2$), моль/$дм^3$, по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{a \times 1000}{32,69 \times V}$$

где а - навеска металлического цинка, г;

32,69 - молярная масса эквивалента Zn^{2+}, г/моль;

V - объем мерной колбы, $см^3$.

8.2.14 Буферный раствор NH_4Cl + NH_4OH.

7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ в 100 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 75 $см^3$ концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

8.2.15 Индикатор эриохром черный Т.

При выполнении анализа индикатор может применяться как в виде раствора, так и сухого препарата.

Раствор индикатора. Взвешивают на технических весах 0,5 г эриохрома черного Т, растворяют его в 10 $см^3$ буферного раствора, затем добавляют 90 $см^3$ этилового спирта и тщательно перемешивают.

Порошок индикатора. Взвешивают на технических весах 0,5 г эриохрома черного Т и тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла.

8.2.16 Установление точной концентрации раствора трилона Б.

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 10 $см^3$ раствора хлорида цинка (п.8.2.13), добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 $см^3$, 5 $см^3$ буферного раствора и 10 мг индикатора эриохрома черного Т (по п.8.2.15). Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски из красной в голубую.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C_{тр} = C_{Zn}\frac{V_{Zn}}{V_{тр}}$$

где $C_{тр.}$- концентрация раствора трилона Б, моль/$дм^3$ эквивалента;

C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/$дм^3$ эквивалента;

$V_{тр.}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, $см^3$;

V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, $см^3$.

8.3 Приготовление градуировочных растворов из стандартных образцов состава растворов (ГСОР)

8.3.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией 0,1 мг/см³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР с концентрацией 1,0 мг/$см^3$.

Отбирают пипеткой 5,0 $см^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

8.3.2 Приготовление рабочего раствора Б селена с концентрацией 0,01 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 10 $см^3$ раствора А в мерную колбу на 100 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

8.3.3 Приготовление рабочего раствора В селена с концентрацией 0,001 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 5 $см^3$ раствора Б в мерную колбу на 50 $см^3$, прибавляют 1 $см^3$ соляной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Готовят в день применения.

8.4 Приготовление градуировочных растворов из металлического селена

8.4.1 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией селена 0,1 мг/см^3.

Навеску 0,0500 г селена помещают в стакан на 100 $см^3$, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты, 5-7 капель азотной кислоты и нагревают на водяной бане. После полного растворения селена прибавляют 20 $см^3$ воды. Остывший раствор переливают в мерную колбу на 500 $см^3$, прибавляют 15 $см^3$ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения 3 месяца.

8.4.2 Приготовление рабочего раствора Б с концентрацией селена 0,01 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 5 см^3 раствора А в мерную колбу на 50 см^3, приливают 5 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения 1 месяц.

8.4.3 Приготовление стандартного раствора В с концентрацией селена 0,001 мг/см^3.

Отбирают пипеткой 5 см^3 раствора Б в мерную колбу на 50 см^3, прибавляют 1 см^3 соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Готовят в день применения.

8.5 Построение градуировочного графика для прямого определения селена

В стаканы на 100 см^3 помещают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 см^3 стандартного раствора В (0; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 7,5; 10 и 15 мкг селена), доливают воду до 35 см^3, прибавляют 1 см^3 муравьиной кислоты и продолжают как при анализе проб (п.10.1). Оптическую плотность измеряют по п. 10.1. Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы. По полученным данным строят график, откладывая по оси абсцисс массу селена в экстракте (мкг), по оси ординат - величину оптической плотности. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8%.

150507

8.6 Построение градуировочного графика для определения селена после осаждения его в элементном состоянии

Для построения градуировочного графика в стаканы на 100 $см^3$ помещают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 $см^3$ стандартного раствора В (0; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 7,5; 10 и 15 мкг селена), приливают по 5 $см^3$ соляной кислоты 1:4, доливают воду до 25 $см^3$ и продолжают как при анализе проб (п.10.2). Оптическую плотность растворов для градуировки измеряют относительно холостого раствора. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8%.

8.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее трех образцов, отвечающих по содержанию определяемого компонента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$| X - C | \le 1{,}96 \cdot C \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л},$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации селена в образце для градуировки;

C – аттестованное значение массовой концентрации селена в образце для градуировки;

$\sigma_{R_л}$ – 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: $\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$, 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 нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для устранения мешающего влияния меди прибавляют избыток ортафенилендиамина; железо и висмут связывают в комплексные соединения трилоном Б и фосфорной кислотой. В этих условиях определению селена не мешают Fe (III) в количестве до 400 мг, Cu (II) - до 200 мг, As (III) - до 5 мг, Bi (III), Sb (V), Sn (IV) - до 0,5 мг, V(V), Cd, Cr(III) до 0,15 мг, Co, Ni, Mo (VI) - до 0,1 мг в анализируемом объеме. В присутствии больших содержаний мешающих элементов селен отделяют, осаждая гипофосфитом натрия на мышьяке (п. 10.2).

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Определение селена без отделения мешающих элементов

Разложение пробы.

При анализе горных пород и объектов на силикатной основе навеску пробы (см. табл. 2) помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку, приливают 5-7 см^3 фтористоводородной кислоты, 8-10 см^3 азотной кислоты и нагревают на умеренно нагретой плитке, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 см^3. Прибавляют 5 см^3 хлорной кислоты и нагревают до появления паров хлорной кислоты. Раствору дают остыть, стенки чашки обмывают водой (2-3 см^3) и вновь нагревают до появления паров[1].

[1] *Раствор можно нагревать не более двух минут от момента появления паров хлорной кислоты. В противном случае возможен переход селена (IV) в нереакционноспособный селен (VI), что приводит к занижению результатов.*

В чашку наливают 15-20 $см^3$ воды, нагревают до кипения и переносят в мерную колбу (см. табл. 2). К остывшему раствору в мерной колбе приливают воду до метки и перемешивают.

Таблица 2

Условия выполнения анализа

Предполагаемое содержание селена, мг/кг	Навеска, г	Объем анализируемого раствора (вместимость мерной колбы), $см^3$	Объем аликвотной части раствора, $см^3$
5-100	1,0	50	10-5
100-500	0,5	100	5
500-2500	0,25	200	5
2500-10000	0,1	250	5-2

При анализе руд, продуктов их переработки, углей навеску пробы (см. табл.2) помещают в коническую колбу на 100 $см^3$, смачивают водой, приливают 20 $см^3$ азотной кислоты и оставляют на два-три часа (можно на ночь).

Раствор упаривают до 4-5 $см^3$. К остывшему раствору прибавляют 5 $см^3$ хлорной кислоты и нагревают до появления паров хлорной кислоты.

Если проба не разложилась, добавляют еще 2-3 $см^3$ азотной кислоты и продолжают нагревать. Обработку азотной кислотой можно повторить еще раз до появления паров хлорной кислоты. К остатку прибавляют 15 $см^3$ воды и нагревают до кипения.

Остывший раствор вместе с остатком переносят в мерную колбу (см. табл. 2), доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор, полученный одним из способов, фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. В фильтрате определяют селен.

Фотометрическое определение.

Аликвотную часть раствора (см. табл. 2) помещают в стакан или в колбу на 100 $см^3$, доливают водой до 30-35 $см^3$, прибавляют 1 $см^3$ муравьиной кислоты 1:9, 5 $см^3$ ортофосфорной кислоты 1:7, 0,5 $см^3$ трилона Б, добавляют по каплям аммиак до pH 1 (по универсальной индикаторной бумаге), приливают 3 $см^3$ *о*-фенилендиамина, перемешивают и оставляют на 20 минут. Затем раствор переливают в делительную воронку, приливают 5 $см^3$ толуола и экстрагируют в течение двух минут. Экстракт сливают в сухую пробирку, фильтруя его, если он окажется мутным, через сухой фильтр.

Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при длине волны 335 нм или на фотоколориметре с соответствующим светофильтром относительно раствора холостого опыта[2] при толщине слоя 10 мм. Содержание селена в растворе находят по градуировочному графику. По ходу анализа ведут холостую пробу на реактивах.

---

[2] *При анализе железных руд и углей в качестве раствора сравнения используют экстракт, полученный из аликвотной части анализируемого раствора, к которой добавлены все реактивы кроме* о-*фенилендиамина. Из полученного результата вычитают результат холостого опыта*

10.2 Определение селена с отделением мешающих элементов

Разложение пробы.

Навеску пробы (см. табл. 2) помещают в стакан или колбу на 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ азотной кислоты, добавляют 0,05 -1 г иодида калия (только при анализе сульфидных руд) и оставляют на ночь. Если на следующий день осадок имеет темный цвет, прибавляют 3-4 $см^3$ соляной кислоты. Стакан помещают на водяную баню или слабонагретую плитку и упаривают раствор до 5-10 $см^3$. Приливают 20 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают на слабой плитке до появления паров серной кислоты. Если в пробе присутствует органическое вещество, добавляют по каплям пероксид водорода и продолжают нагревать до обесцвечивания. Обмывают стенки стакана водой, вновь нагревают до появления паров, приливают 25 $см^3$ воды и кипятят до растворения сульфатных солей.

Отделение селена.

К содержимому стакана приливают по 1 $см^3$ растворов арсената натрия и сульфата меди и 100 $см^3$ реактива для осаждения, добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают на плитке до кипения, выдерживают на кипящей водяной бане 15-20 мин и оставляют до следующего дня. На следующий день фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см. Осадок вместе с фильтробумажной массой промывают на фильтре четыре-пять раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:9. Затем остаток растворяют на фильтре 12-14 $см^3$ горячей смеси кислот (100 $см^3$ соляной и 2-3 $см^3$ азотной). Фильтрат собирают в мерную колбу (см. табл. 2).

Смесь кислот добавляют порциями по 3-4 $см^3$, фильтр периодически промывают горячей водой. В остывшую колбу наливают воду до метки.

Фотометрическое определение.

В стакан на 100 $см^3$ помещают аликвотную часть раствора (см. табл. 2), приливают воду до 25 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора мочевины, кипятят 2-3 минуты. К остывшему раствору приливают 1 $см^3$ муравьиной кислоты 1:9, 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты 1:7, 3 $см^3$ трилона Б и продолжают как указано в п. 10.1.

11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание селена (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times V}{H \times V_{ал}},$$

где a - масса селена в экстракте, найденная по градуировочному графику, мкг;

V - объем анализируемого раствора в мерной колбе, $см^3$;

$V_{ал.}$- объем аликвотной части раствора, $см^3$;

H - навеска, г.

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

Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 5 до 10 вкл.	84
св. 10 до 20 вкл.	78
св. 20 до 50 вкл.	59
св. 50 до 100 вкл.	45
св. 100 до 200 вкл.	34
св. 200 до 500 вкл.	25
св. 500 до 1000 вкл.	18
св. 1000 до 2000 вкл.	14
св. 2000 до 5000 вкл.	11
св. 5000 до 10000 вкл.	10

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

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения X в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$X \pm \Delta$, мг/кг, P=0.95,

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$.

Значение δ приведено в таблице 1.

Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$X \pm \Delta_л$, P=0,95,

при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерения, полученный в соответствии с прописью методики;

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- 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).

13.1 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода варьирования навески

Образцами для контроля являются рабочие пробы твердых сыпучих материалов.

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

$$K_к = \left| X' - X \right|$$

где X' – результат измерения массовой доли (валового содержания) селена в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов;

X – результат измерения массовой доли (валового содержания) селена в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^{2} + \Delta_{л,X}^{2}},$$

где $\Delta_{л,X'}$, $\Delta_{л,X}$ - установленные в лаборатории при реализации *методики значения характеристики погрешности* результатов измерений массовой доли селена в исходной (рабочей) пробе твердых сыпучих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

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.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (1)$$

При невыполнении условия (1) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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:

$$К_к = | C_0 - C |$$

где C_0 – результат анализа массовой концентрации селена в образце для контроля;

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа 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.

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.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

ОРИГИНАЛ
№ 07265

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

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, лаб. 224
Факс: (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, GSP-824, Ekaterinburg, Russia
Fax: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.03.276 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) селена в твердых сыпучих материалах экстракционно-фотометрическим методом с ортофенилендиамином,*
разработанная *Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им.Н.Ф.Федоровского (ВИМС, 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, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 5 до 10 вкл.	21	30	60
св. 10 до 20 вкл.	20	28	56
св. 20 до 50 вкл.	15	21	42
св. 50 до 100 вкл.	11	16	32
св. 100 до 200 вкл.	8	12	24
св. 200 до 500 вкл.	6	9	18
св. 500 до 1000 вкл.	4	6.5	13
св. 1000 до 2000 вкл.	3	5	10
св. 2000 до 5000 вкл.	2.5	4	8
св. 5000 до 10000 вкл.	2	3.5	7

2. Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/кг	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 5 до 10 вкл.	84
св. 10 до 20 вкл.	78
св. 20 до 50 вкл.	59
св. 50 до 100 вкл.	45
св. 100 до 200 вкл.	34
св. 200 до 500 вкл.	25
св. 500 до 1000 вкл.	18
св. 1000 до 2000 вкл.	14
св. 2000 до 5000 вкл.	11
св. 5000 до 10000 вкл.	10

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. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе  И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru