МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»

_____ Т.М. Цветков

"12" _____ 2003 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕЛЕНА В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С О-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.203-03

(ФР.1.31.2007.03805)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2003 г.
(издание 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов Российской Федерации (ФГУ «ЦЭКА»)

Разработчики:
ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО»)
(ранее ФГУ «ЦЭКА»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я 86
Телефон/факс: (495) 229-50-38
E-mail: gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru

ГУП Смоленской области инженерно-технический центр «Экология»
Адрес: 214013, г. Смоленск, Тульский пер., 9
Телефон/факс: (0812) 66-98-92; 66-59-77

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации селена в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с *о*-фенилендиамином. Диапазон определяемых концентраций от 0,005 до 0,32 мг/дм^3.

Если массовая концентрация селена в анализируемой пробе превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация селена соответствовала регламентируемому диапазону.

В указанных типах вод селен присутствует преимущественно в виде селенит-ионов SeO_3^{2-}.

Определению селена не мешают алюминий, мышьяк, барий, кальций, кадмий, кобальт, хром, медь, марганец, молибден, никель, фосфор, свинец, сурьма, олово, титан, ванадий, цинк.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе железа (III) и вольфрама устраняются фосфорной кислотой, ЭДТА связывает висмут (п. 9).

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Фотометрический метод определения массовой концентрации селена основан на взаимодействии селенистой кислоты с *о*-фенилендиамином с образованием бензоселендиазола. Соединение образуется при pH $\leq$ 2,5 и экстрагируется бензолом или толуолом.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при λ=340 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм.

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

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.

Таблица 1 -Диапазон измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
от 0,005 до 0,05 вкл.	5	7	14
св. 0,05 до 0,32 вкл.	4	6	12

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ=340 нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм
- Весы лабораторные, например ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см^3, 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74
- Пипетки вместимостью 0,5; 1; 2; 5; 10 см^3 по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры мерные вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770-74
- Микропипетки
- ГСО с аттестованным содержанием селена 1 мг/см^3 с погрешностью не более 1% при P=0,95

3.2 Посуда

- Колбы конические вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336-82
- Воронки делительные вместимостью 100-150 см^3 по ГОСТ 25336-82

3.3 Реактивы, материалы

- Муравьиная кислота по ГОСТ 5848-73
- ЭДТА (Трилон Б) по ГОСТ 10652-73
- *о*-Фенилендиамин, ТУ 6-09-08-1127-76
- Соляная кислота по ГОСТ 3118-77
- Азотная кислота по ГОСТ 4461-77
- Фосфорная кислота по ГОСТ 6552-80

- Аммиак по ГОСТ 3760-79
- Бензол по ГОСТ 5955-75 или
- Толуол по ГОСТ 5789-78
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76

Примечания. 1. Допускается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных выше, но не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

2. Все реактивы должны иметь квалификацию "хч" или "чда".

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 персонала 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

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе тренировки и уложившегося в нормативы при выполнении процедур контроля погрешности.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия.

- Температура окружающего воздуха (20 ± 5)° С;
- Атмосферное давление (97,3-104,6) кПа;
- Относительная влажность воздуха до 80 % при температуре 25°;
- Частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- Напряжение в сети (220 ± 22) В.

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1 Отбор проб производят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

7.2 Посуда для отбора проб и проведения анализа должна быть очищена соляной кислотой или хромовой смесью, хорошо промыта проточной и ополоснута дистиллированной и бидистиллированной водой.

7.3 Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли, подготовленные по п.7.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 $см^3$. Пробы анализируют в день отбора или консервируют, прибавляя 2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты на 0,5 $дм^3$ пробы.

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

* цель анализа;
* место и время отбора;
* должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Подготовка посуды

Вся посуда должна быть подготовлена по п. 7.2.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление 2,5 моль/$дм^3$ раствора муравьиной кислоты

18,92 г муравьиной кислоты (99,7 %) растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в колбе вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой.

8.3.2 Приготовление раствора ЭДТА

Растворяют 1,861 г высушенного при 20°С ЭДТА в бидистиллированной воде и доводят объем раствора до 100 $см^3$ бидистиллированной водой.

8.3.3 Приготовление 1% раствора о-фенилендиамина

0,5 г *о*-фенилендиамина растворяют в 50 $см^3$ бидистиллированной воды.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.4 Приготовление насыщенного раствора аммиака

На дно эксикатора наливают 500 $см^3$ 25 %-ного аммиака, на фарфоровый вкладыш ставят выпарительную чашку с 250 $см^3$ бидистиллированной воды, эксикатор герметично закрывают. Через 2 суток чашку с насыщенным аммиаком вынимают, концентрация полученного раствора аммиака составляет ≈17%.

8.3.5 Приготовление основного градуировочного раствора селена с концентрацией 0,1 мг/$см^3$

Раствор готовят из ГСО с аттестованным содержанием ионов селена в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

Срок хранения раствора – 6 месяцев.

8.3.6 Приготовление рабочего градуировочного раствора селена с концентрацией 0,001 мг/$см^3$

Отбирают 1 $см^3$ основного градуировочного раствора, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, доводят объём до метки бидистиллированной водой.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией селена 0,005–0,32 мг/$дм^3$.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п. 6 и 9.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Аликвотная часть рабочего градуировочного раствора селена ($см^3$), помещаемая в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$,	Массовая концентрация селена в градуировочных растворах, мг/$дм^3$
1	0,00	0,00
2	0,125	0,005
3	0,25	0,01
4	0,5	0,02
5	1,0	0,04
6	2,0	0,08
7	4,0	0,16
8	8,0	0,32

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 25 $см^3$, далее растворы переносят в конические колбы вместимостью 50 $см^3$ и проводят через весь ход анализа по п.9.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в $мг/дм^3$.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$| X - C | \leq Кгр., \qquad (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации селена в образце для градуировки, $мг/дм^3$;

C - аттестованное значение массовой концентрации селена в образце для градуировки, $мг/дм^3$;

Кгр.- норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, $мг/дм^3$, при P = 0,95 (Кгр. = 0,09·C).

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 ее нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 25 $см^3$ пробы, или меньший объем, доведенный до 25 $см^3$ бидистиллированной водой. Приливают 1 $см^3$ муравьиной кислоты, 5 $см^3$ концентрированной фосфор-

ной кислоты, 0,5 см^3 раствора ЭДТА и устанавливают по индикаторной бумаге pH ≈ 1, прибавляя по каплям раствор аммиака. Затем приливают 3 см^3 раствора *о*-фенилендиамина, дают постоять 20 минут и переносят раствор в делительную воронку вместимостью 50-100 см^3. Прибавляют 5 см^3 бензола или толуола, встряхивают 2 минуты. Дают смеси расслоиться, отбрасывают водный слой, а слой органического растворителя переносят в кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность при λ=340 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к бидистиллированной воде.

Из оптической плотности пробы вычитают оптическую плотность экстракта, полученного в холостом опыте, проведенного с бидистиллированной водой через весь ход анализа.

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую концентрацию селена X (мг/дм^3) находят по градуировочному графику. Если пробы была разбавлена, то учитывается коэффициент разбавления.

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

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

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср}, \qquad (3)$$

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

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

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Диапазоны измерений, пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при вероятности P=0,95

Диапазон измерений мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,005 до 0,05 вкл.	14	20
св. 0,05 до 0,32 вкл.	11	17

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения $\overline{X}$ в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, P=0.95,$$

где $\Delta=0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}$. Значение δ приведено в таблице 1.

Допустимо представлять результат в виде:

$\overline{X} \pm \Delta л$, P=0,95, при условии $\Delta л < \Delta$,

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений 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 измерений.

12 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 внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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:

$$K_к = | X'_{ср} - X_{ср} - C_д | \qquad (4)$$

где $X'_{ср}$ - результат контрольного измерения содержания селена в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10, мг/дм^3.

$X_{ср}$ - результат контрольного измерения содержания селена в рабочей пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10, мг/дм^3.

С - величина добавки, мг/дм^3.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'_{ср}}^2 + \Delta_{л,X_{ср}}^2}, \qquad (5)$$

где $\Delta_{л,X'_{ср}}$, $\Delta_{л,X_{ср}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие содержанию селена в пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_K \le K \qquad (6)$$

При невыполнении условия (6) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 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:

$$K_к = | C_{ср} - C |, \qquad (7)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации селена в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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 анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

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

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

2176

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.66/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации селена в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенилендиамином,

наименование измеряемой величины, объекта и метода измерений

разработанная ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»,

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

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

вид работ, метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи: 18.08.2008

Срок действия:

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.01.03.66/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовой концентрации селена в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенилендиамином

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), ± δ,%
От 0.005 до 0.05 включ.	5	7	14
Св. 0.05 до 0.32 включ.	4	6	12

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 0.005 до 0.05 включ.	14	20
Св. 0.05 до 0.32 включ.	11	17

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.

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» — О.В. Кочергина

---

* ствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

gost.e-ecolog.ru