ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А. А. Соловьянов
"1" июля 1998 г.

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

# МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ (ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ) СЕЛЕНА В ТВЕРДЫХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛАХ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С 2,3-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ

**ПНД Ф 16.1:2.2:3.13-98**

**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

**В соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и на основании свидетельства о метрологической аттестации № 224.13.04.279/2004 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 при содержании от 0,01 до 1000 мг/кг.

## 1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Методика определения селена основана на способности селенистой кислоты реагировать в кислом растворе с 2,3-диаминонафталином. При этом образуется 4,5-бензопиазоселенол.

Реакция проходит в солянокислой среде при pH=1. При большей кислотности реакция замедляется, при меньшей ускоряется окисление реагента, понижается селективность реакции, проходит гидролиз и т.д. При pH=1 реакция идет довольно медленно: для достижения постоянной флуоресценции растворы следует выдерживать в течение двух часов. Нагревание значительно ускоряет реакцию.

Полученное соединение экстрагируют из кислых растворов органическими растворителями (циклогексаном, н-гексаном).

Под действием ультрафиолетового облучения соединение флуоресцирует. Максимум светопоглощения раствора 4,5-бензопиазоселенола в циклогексане наблюдается при $\lambda$=377-378 нм, молярный коэффициент погашения равен 26400. Спектр флуоресценции комплекса имеет максимум при длине волны 520 нм.

## 2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

**Таблица 1**

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

| Диапазон измерений, мг/кг | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, % |
|---|---|---|---|
| от 0,01 до 10,0 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 |

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.

## 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

### 3.1 Средства измерений, оборудование

- Флуориметр любого типа с набором светофильтров или спектрофотометр с флуориметрической приставкой, позволяющий измерять флуоресценцию при $\lambda$ = 520 нм.

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

- Гири, ГОСТ 7328-2001.

- pH-метр любого типа со стеклянным электродом и электродом сравнения. Электрод стеклянный типа ЭСЛ-43-07 ТУ 25-05.2224. Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1М3, ТУ 25-05.2181.

- Водяная баня, ТУ 46-22-602.

- Электрическая плитка, ГОСТ 14919-83.

- Магнитная мешалка ММ, ТУ 64-1-1503.

- Государственные стандартные образцы состава с аттестованным содержанием селена от 0,01 до 1000 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 2,0 мг/см$^3$

В отсутствие ГСОР селена допускается приготовление стандартных растворов из металлического селена по п.8.3.4.

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

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10 и 20 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 $см^3$, 2 класса точности, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

- Стаканы вместимостью 100 и 200 $см^3$, 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.

- Тигель с фильтрующим дном.

- Эксикатор, ГОСТ 25336-82.

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.

- Соляная кислота, ГОСТ 3118-77.

- Сульфосалициловая кислота, ГОСТ 4478-78.

- Фтористоводородная кислота, ГОСТ 10484-78.

- Хлорная кислота, ТУ 6-09-2878.

- Винная кислота, ГОСТ 5817-77.

- Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.

- Кальция оксид, ГОСТ 8677-76.

- 2,3-Диаминонафталин[1], ТУ 6-09-40-447. Срок хранения до 5 лет в холодильнике.

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

- Циклогексан перегнанный или н-гексан, ТУ 6-09-4357.

- Селен металлический, ГОСТ 10298-79.

- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

- Фильтры обеззоленные, "белая лента", диаметром 7 и 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.

---

[1] *При отсутствии 2,3-диаминонафталина его можно синтезировать (Приложение 1).*

## 5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой флуориметрического 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 Раствор соляной кислоты 1 моль/дм$^3$.***

В мерную колбу на 500 см$^3$ наливают 100-150 см$^3$ дистиллированной воды, добавляют 42 см$^3$ соляной кислоты (ρ=1,19), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

***8.2.2 Раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм$^3$.***

В мерную колбу на 500 см$^3$ наливают 100 см$^3$ дистиллированной воды, добавляют 4,2 см$^3$ соляной кислоты (ρ=1,19), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

***8.2.3 Смесь азотной и фтористоводородной кислот 1:1, свежеприготовленная.*** Смешивают равные объемы азотной и фтористоводородной кислот.

***8.2.4 Хлорная кислота, разбавленная 1:100, свежеприготовленная.***

К 100 см$^3$ дистиллированной воды прибавляют 8 см$^3$ хлорной кислоты.

***8.2.5 Смесь азотной и хлорной кислот 2:1, свежеприготовленная.***

К двум объемам азотной кислоты прибавляют один объем хлорной кислоты.

***8.2.6 2,3-диаминонафталин, 0,1 %-ный раствор в соляной кислоте 0,1 моль/дм$^3$.***

Для приготовления раствора к навеске 0,1 г реагента приливают 100 см$^3$ раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм$^3$ и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Раствор с осадком оставляют при постоянном перемешивании (желательно магнитной мешалкой) на 3-4 часа для более полного растворения полезного продукта, так как реактив предварительно не очищается, а представляет собой смесь различных продуктов. Затем осадок отфильтровывают, а раствор очищают двукратной экстракцией с 30 см$^3$ циклогексана или н-гексана. Очищенный солянокислый раствор используют для анализа. Раствор годен в течение 3-5 дней при хранении в темной склянке в холодильнике.

***8.2.7 Трилон Б, 10%-ный раствор.***

10 г трилона Б растворяют в 90 см$^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Раствор должен быть прозрачным.

**8.3 Приготовление градуировочных растворов**

***8.3.1 Приготовление рабочего раствора А из ГСОР с концентрацией селена 0,1 мг/см$^3$.***

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР`а селена с концентрацией 1,0 мг/см$^3$, отбирают пипеткой 5,0 см$^3$ раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, доводят объем до метки хлорной кислотой, разбавленной 1:100, перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

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

В мерную колбу на 100 см$^3$ отбирают пипеткой 10 см$^3$ раствора А, доливают до метки хлорной кислотой, разбавленной 1:100, перемешивают. Срок хранения 10 дней. Раствор должен быть прозрачным.

***8.3.3 Приготовление рабочего раствора В с концентрацией селена 0,0001 мг/см$^3$.***

В мерную колбу на 100 см$^3$ отбирают 1 см$^3$ раствора Б, доливают до метки хлорной кислотой, разбавленной 1:100, перемешивают. Готовят в день применения.

***8.3.4 Приготовление рабочего раствора А с концентрацией селена 0,1 мг/см$^3$ из металлического селена.***

Навеску 0,1 г металлического селена, истертого до порошкообразного состояния, помещают в стакан, приливают 10 см$^3$ азотной кислоты, накрывают стакан стеклом и разлагают сначала на холоду, затем при нагревании. После полного растворения навески обмывают стекло и стенки стакана водой и упаривают раствор на водяной бане до влажных солей. Полученную селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу на 1 дм$^3$, прибавляют 10 см$^3$ хлорной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения 3 месяца. Растворы селена Б, В готовят по п.п. 8.3.2. и 8.3.3.

### 8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в стакан на 50 или 100 $см^3$ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ стандартного раствора В, содержащего 0,0001 мкг селена в 1 $см^3$ (0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг селена), доливают до 20 $см^3$ 0,1 М соляной кислотой, устанавливают заданное pH по pH-метру и далее как при анализе проб.

Строят график, откладывая по оси абсцисс содержание селена в растворах шкалы, по оси ординат - величину флуоресценции этих растворов. Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,8%.

Для каждой партии проб ведут холостой опыт по всему ходу анализа; полученную величину вычитают из результата определения при расчете содержания селена.

### 8.5 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 3-х 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 $\sigma_R$ 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 МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Реакции селена с 2,3-диаминонафталином мешают окислители-ионы: $NO_3^-$, $NO_2^-$ и др., способствующие окислению и разложению реагента с образованием сильно флуоресцирующих продуктов окисления, а также сильные восстановители: Fe (II), Sn (II) и др., восстанавливающие селен до нереакционноспособного элементного состояния. При обработке пробы азотной и хлорной кислотами восстановленные формы элементов окисляются. Для удаления азотной кислоты и оксидов азота раствор выпаривают с хлорной кислотой до появления паров хлорной кислоты.

При добавлении в раствор маскирующих агентов (трилона Б, сульфосалициловой кислоты или винной кислоты) можно определить селен в присутствии меди II, железа III, ртути II, мышьяка III, сурьмы III, теллура IV, ванадия V, платины IV, золота III, олова IV, свинца, цинка, кадмия, урана, церия, алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов и т.д.

Таким образом, подавляющее большинство элементов не мешает определению селена, и поэтому не требуется предварительного отделения его от основных компонентов проб.

Способ разложения пробы зависит от природы материала. Сульфидные руды и породы, содержащие органические вещества, разлагают смесью концентрированных азотной и хлорной кислот (2:1). Силикатные породы и материалы на их основе разлагают смесью фтористоводородной, азотной и хлорной кислот.

## 10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При анализе проб, содержащих сульфиды, навеску тщательно истертой пробы массой 0,1-0,2 г или меньше помещают в стеклянный стакан на 100 $см^3$, приливают 5-7 $см^3$ смеси азотной и хлорной кислот (2:1) и нагревают на плитке. Если после полного удаления азотной кислоты и появления паров хлорной кислоты навеска полностью не разложилась, добавляют еще 2-3 $см^3$ азотной кислоты и продолжают нагревание. После полного разложения навески[2] и появления паров хлорной кислоты раствор охлаждают, добавляют 2-3 $см^3$ дистиллированной воды и снова нагревают до появления паров, что необходимо для полного удаления азотной кислоты. Следует избегать длительного дымления хлорной кислоты, так как при этом возможен переход селена (IV) в нереакционноспособный селен (VI). Для восстановления селена (VI) до селена (IV) к раствору после выпаривания с хлорной кислотой добавляют 1 $см^3$ HCl и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут.

При анализе проб на основе силикатных горных пород навеску пробы 1 г помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку, приливают 10 $см^3$ смеси азотной и фтористоводородной кислот (1:1) и нагревают на плитке, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 $см^3$. Прибавляют 3 $см^3$ хлорной кислоты и далее продолжают как при анализе сульфидных руд.

---

[2] *Если есть небольшой остаток силикатной породы, его отбрасывают.*

В стакан (платиновую или стеклоуглеродную чашку) добавляют 20 см$^3$ воды и нагревают до кипения. Остывший раствор фильтруют в мерную колбу на 100 см$^3$ через фильтр «белая лента», нерастворимый остаток промывают на фильтре разбавленной 1:100 хлорной кислотой и отбрасывают вместе с фильтром. Раствор в колбе доливают водой до метки и перемешивают.

К аликвотной части раствора (от 1 до 20 см$^3$, в зависимости от предполагаемого содержания селена) добавляют раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм$^3$ до общего объема раствора 20 см$^3$ и устанавливают pH=1 по универсальной индикаторной бумажке, приливая соответственно соляную кислоту или аммиак.

Добавляют 2 см$^3$ раствора трилона Б[3], 2 см$^3$ раствора 2,3-диаминонафталина и нагревают в течение 5 минут на кипящей водяной бане. Остывший раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 см$^3$ циклогексана или н-гексана и экстрагируют в течение

---

[3] *Предварительно проверяют содержание железа и марганца: если в аликвотной части раствора содержится более 50 мг этих элементов, то при добавлении комплексона III и 2,3-диаминонафталина и нагревании выпадает осадок. В этом случае берут для анализа новую аликвотную часть раствора, добавляют 3 см$^3$ 20% раствора сульфосалициловой кислоты и осторожно нейтрализуют раствор, добавляя по каплям раствор аммиака до перехода красно-фиолетовой окраски в красно-оранжевую, и сразу же приливают 3 см$^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм$^3$. Раствор нагревают до 50 °С и титруют 10% раствором трилона Б до полного исчезновения красной окраски сульфосалицилата железа и перехода окраски в желтую с зеленоватым оттенком комплексона железа.*

одной минуты. Органическую фазу отфильтровывают через маленький фильтр в пробирку с притертой пробкой.

После окончания экстрагирования партии растворов (8-12 проб) измеряют флуоресценцию полученных растворов на флуориметре при $\lambda$=520 нм.

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$X = \frac{А \times Б}{В \times Н}, \qquad \text{где}$$

А - содержание селена, найденное по градуировочному графику за вычетом значения холостого определения, мкг;

Б - общий объем анализируемого раствора, $см^3$;

В - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, $см^3$;

Н - 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 2.

**Таблица 2**

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 0,01 до 10,0 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 |

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 $\Delta$ - показатель точности методики.

Значение $\Delta$ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X$.

Значение $\delta$ 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

$$K_к = | X' - X |$$

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 $K$ 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 сыпу-

чих материалов и в рабочей пробе твердых сыпучих материалов, полученной путем варьирования навески, соответственно.

*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 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

$$K_к = | C_0 - C |$$

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

С – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

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 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.

**Приложение 1**

*Синтез 2,3-диаминонафталина*

Исходными веществами для синтеза 2,3-диаминонафталина служат 2,3-дигидроксинафталин и 25%-ный раствор аммиака. Реагент синтезируют в стальном автоклаве с вкладышем из фторопласта-4. Объем камеры вкладыша составляет 180 $см^3$. Камеру заполняют исходными продуктами приблизительно на одну десятую часть ее объема: это составляет 2,0-3,0 г 2,3-дигидроксинафталина и 20 $см^3$ аммиака. Автоклав помещают в вертикальную тигельную электропечь с автоматическим регулированием температуры, нагревают до 250-260°С и выдерживают при этой температуре 4-5 часов. После полного остывания автоклава содержимое его переносят в стакан емкостью 200 $см^3$, используя для этого минимальное количество аммиака. Осадок отфильтровывают через тигель с фильтрующим дном (N 4), промывают небольшим количеством аммиака и высушивают в эксикаторе над CaO.

Полученный 2,3-диаминонафталин представляет собой кристаллическое вещество желто-зеленого цвета с температурой плавления 192°С (по литературным данным 190-199°С). Содержание полезного продукта составляет 30-50%.

**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, лаб. 224

Факс: (343) 350-21-17
Телефон: (343) 350-22-95
E-mail: metod224@uniim.ru

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

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

Fax: (343) 350-21-17
Phone: (343) 350-22-95
E-mail: gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.13.04.279 / 2004
# CERTIFICATE
## об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой доли (валового содержания) селена в твердых сыпучих материалах флуориметрическим методом с 2,3-диаминонафталином,*
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), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, % |
|---|---|---|---|
| от 0.01 до 10.0 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 |

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 0.01 до 10.0 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 |

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