ООО «НПП «Томьаналит»

МУ 31-13/06

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД, ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ **СЕЛЕНА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора:

ФР.1.31.2006.02429

Номер по Государственному реестру методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга:

ПНД Ф 14.1:2:4.235-06

gost.e-ecolog.ru

ООО «НПП «Томьаналит»



УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «НПП «Томьаналит»
_____ В.И.Чернов
_____ 2006 г.

МУ 31-13/06

(по реестру ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации")

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ **ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ, МИНЕРАЛЬНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД, ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ **СЕЛЕНА** МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА **ТА**

Томск
2006

ФГУ "Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации"

СВИДЕТЕЛЬСТВО №31-13/06

об аттестации методики анализа

Методика выполнения измерений массовой концентрации селена в водах питьевых, природных, минеральных, сточных и технологических водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА, разработанная в ООО «НПП Томьаналит», регламентированная в МУ 31-13/06, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики, теоретического и экспериментального исследования методики.

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Селен	От 0,0005 до 0,0010 вкл.	14	17	10	35
	От 0,001 до 0,005 вкл.	12	15	6	30
	От 0,005 до 0,050 вкл.	10	12	6	25

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R_X, %
Селен	От 0,0005 до 0,0010 вкл.	39	47
	От 0,001 до 0,005 вкл.	33	42
	От 0,005 до 0,050 вкл.	28	33

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в п.11.2 документа на методику анализа.

Процедуру контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

"10" марта 2006г.

И.о. директора ФГУ «Томский ЦСМ», к.т.н. М.М. Нухманцева

Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "Томьаналит"

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений содержания селена в минеральных, питьевых, природных и сточных водах, водных технологических растворах.

Химические помехи, влияющие на результаты определения селена, устраняются в процессе минерализации проб. Методику применяют для измерения содержания селена в диапазонах, указанных в таблице 1.

Если содержание элемента выходит за верхнюю границу диапазона определяемых содержаний, допускается разбавление анализируемой пробы.

1 Характеристики погрешности измерений

1.1 Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

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

Определяемый компонент	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_{RX}, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\delta$, %
Селен	От 0,0005 до 0,0010 вкл.	14	17	10	35
	От 0,001 до 0,005 вкл.	12	15	6	30
	От 0,005 до 0,050 вкл.	10	12	6	25

1.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

2.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА в комплекте с IBM-совместимым компьютером (ТА-4, ТА-Lab, ТА-Универсал производства ООО «НПП «Томьаналит»)	ТУ 4215-001-59681863-2003; ТУ 4215-001-59681863-2005; ТУ 4215-009-59681863-2010; ТУ 4215-010-59681863-2010
В комплект анализатора входят: рабочий электрод – серебряный модифицированный; электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные; стаканчики из оптически прозрачного кварца вместимостью (20-25) см^3	ГОСТ 19908-90
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз (0,01-1,00) см^3	ТУ 64-1-3329-81
и/или пипетки стеклянные вместимостью (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0) см^3 1 или 2 класса	ГОСТ 29169-91
Колбы мерные наливные вместимостью (25; 50; 100; 500; 1000) см^3	ГОСТ 29169-91
Стандартные образцы состава водного раствора ионов селена (IV)	ГСО 7340-96

2.2 Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Электроплитка	ГОСТ 14919-83
или программируемая двухкамерная печь ПДП,	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
или программируемая двухсекционная плитка ПСП-2,	ТУ 344320-003-71721453-2004
или регулируемая плитка РП-1	ТУ 344320-004-71721453-2004
Муфельная печь типа ПМ-8 или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ±25 °С,	ТУ 79-337
или программируемая двухкамерная печь ПДП	ТУ 3443-001-36304081-97; ТУ 344320-002-71721453-2004; ТУ 3443-002-36304081-2009; ТУ 3443-003-36304081-2009
Эксикатор	ГОСТ 25 336-82
Палочки стеклянные	ГОСТ 21400-75
Щипцы тигельные	ТУ 64-1.973-76
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74, ГОСТ 29169-91
Стаканчики из кварца вместимостью (20-25) $см^3$	ТУ 21-23-238-88
и/или фарфоровые тигли	ТУ 64-1.973-76

Допускается использовать другие средства измерений и вспомогательные устройства, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

2.3 Материалы

Бумага индикаторная универсальная фирмы «Лахема» (Чехия) или аналогичная	
Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76

2.4 Реактивы

Кислота азотная, ос.ч.	ГОСТ 11125-84
Кислота соляная, ос.ч.	ГОСТ 14261-77
Кислота муравьиная 85%	импортная
Магния оксид, ч.д.а.	ГОСТ 4526-75
Магния нитрат, ч.	ГОСТ 11088-75
Вода бидистиллированная	ТУ-6-09-2502-77
или вода дистиллированная, дважды перегнанная в присутствии серной кислоты (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора калия перманганата на 1 $дм^3$ дистиллированной воды)	ГОСТ 6709-72
Калия перманганат, х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калия хлорид, ос.ч.	ТУ 6-09-3678-74
Натрия гидрокарбонат (сода пищевая)	ГОСТ 2156-76
Ртуть металлическая марки Р-00	ГОСТ 4658-73
или ртуть одновалентная азотнокислая двухводная	ГОСТ 4521-78

3 Метод измерений

Содержание селена в водах определяют методом катодной инверсионной вольтамперометрии в растворе минерализованной пробы.

Электроактивной формой является селен (IV). Селен (VI), присутствующий в пробах, восстанавливают до селена (IV) соляной кислотой в ходе минерализации пробы. Определение валового содержания селена проводят на фоне муравьиной кислоты при ультрафиолетовом облучении пробы. В качестве рабочего электрода применяют серебряный модифицированный электрод. Потенциал пика селена находится в интервале минус (0,7±0,1) В. Содержание селена находят методом добавок аттестованной смеси селена (IV).

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений содержания селена соблюдают следующие требования:

4.1 При работе с реактивами соблюдают требования, установленные для работы с токсичными и едкими веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

4.2 При работе с электроустройствами соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и руководством по эксплуатации приборов.

4.3 Анализатор ТА устанавливают в вытяжном шкафу.

4.4 Требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

6 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в рабочих условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха (15-35) °С, атмосферном давлении (630-800) мм.рт.ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации вольтамперометрического анализатора.

7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовку лабораторной посуды, приготовление растворов, отбор и предварительную обработку проб, подготовку анализатора и электродов.

7.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой. Колбы промывают разбавленной азотной кислотой и многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики и фарфоровые тигли протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Прокаливают в муфельной печи при температуре (500-600) °С в течение (30-60) минут.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Основной раствор селена (IV) (С=1,0 г/дм^3). Используют государственный стандартный образец состава водного раствора с аттестованной концентрацией ионов селена (IV) 1,0 мг/см^3 (1000 мг/дм^3). Основной раствор устойчив в течение 6 месяцев.

7.2.2 Аттестованные смеси с содержанием ионов селена (IV) 100,0; 10,0; 1,0 и 0,2 мг/дм^3 Готовят разбавлениями растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см^3 бидистиллированной водой или в мерных пробирках вместимостью 10,0 см^3 или 5,0 см^3 согласно таблице 2. Погрешность приготовления аттестованных смесей не превышает 3 % отн.

Аттестованные смеси ионов селена (IV) подкисляют, добавляя по 0,10 см^3 концентрированной соляной или азотной кислоты в мерную колбу вместимостью 50 см^3, или 0,02 см^3 концентрированной соляной или азотной кислоты в мерную пробирку вместимостью 10 см^3, или 0,01 см^3 концентрированной соляной или азотной кислоты в мерную пробирку вместимостью 5 см^3.

Таблица 2 - Приготовление аттестованных смесей

Исходный раствор для приготовления, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленной аттестованной смеси, мг/дм^3	Срок хранения, дней
1000	5,00	50,0	100	90
1000	1,00	10,0	100	90
1000	0,5	5,0	100	90
100	5,00	50,0	10,0	30
100	1,00	10,0	10,0	30
100	0,5	5,0	10,0	30
10,0	5,00	50,0	1,00	2
10,0	1,00	10,0	1,00	2
10,0	0,5	5,0	1,00	2
1,00	10,00	50,0	0,200	1
1,00	2,00	10,0	0,200	1
1,00	1,00	5,0	0,200	1

7.2.3 Магния нитрат 0,2 М.

1) 2,96 г магния нитрата растворяют в колбе объемом 100 см^3 бидистиллированной водой с добавлением (1-2) капель концентрированной азотной кислоты;

2) 0,80 г *MgO* растворяют в мерной колбе объемом 100 см^3 в 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.2.4 Калия хлорид 1 М. 7,46 г калия хлорида растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3. Доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.2.5 Калия перманганат 3 %. 3,0 г калия перманганата переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Раствор хранят в темном месте не более 3 месяцев.

7.2.6 Ртуть одновалентная азотнокислая (насыщенный раствор). В бюксе растворяют соль $Hg_2(NO_3)_2$ в бидистиллированной воде при перемешивании раствора. На дне бюкса должны присутствовать кристаллы соли. Раствор хранят не более 6 месяцев.

7.3 Подготовка электродов

7.3.1 Хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

ХСЭ представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытой серебра хлоридом, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором калия хлорида. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором калия хлорида (при заполнении иголку шприца опускают до дна корпуса). Электрод перезаполняют новым раствором калия хлорида не реже одного раза в неделю.

Заполненные хлоридом калия ХСЭ хранят в бидистиллированной воде, незаполненные хлоридом калия хранят на воздухе (в защитных колпачках).

Примечание – Электроды сравнения и вспомогательные электроды не путать! Для удобства использования электроды сравнения (С) и вспомогательные электроды (В) можно пометить маркером.

7.3.2 *Рабочий серебряный электрод модифицированный (СЭМ).* СЭМ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой с модифицированной поверхностью диаметром 1,1 мм, длиной (7-8) мм. Дополнительная подготовка электрода к работе не требуется.

Серебряные электроды модифицированные (СЭМ) хранят на воздухе в закрытой чашке Петри (в защитных колпачках).

7.4 Отбор проб

Пробы воды объемом (0,2-0,5) $дм^3$ отбирают в емкость из стекла или боросиликатного стекла в соответствии с нормативными документами (НД) согласно виду анализируемой воды (таблица 3). Анализ проводят в день отбора проб. При невозможности проведения анализа в день отбора пробы воды подкисляют до pH<1.

Таблица 3 - Нормативные документы на отбор проб воды

Обозначение НД	Наименование НД
ГОСТ Р 51592-00	Вода. Общие требования к отбору проб.
ГОСТ Р 51593-00	Вода питьевая. Отбор проб.
ГОСТ 17.1.5.05-85	Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
ИСО 5667-1:1980	Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по технике отбора проб.
ИСО 5667-2:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по технике отбора проб.
ИСО 5667-4:1987	Качество воды. Отбор проб. Часть 4. Руководство по отбору проб из природных и искусственных озер.
ИСО 5667-5:1991	Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков.
ИСО 5667-6:1990	Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и водных потоков.
ИСО 5667-9:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 9. Руководство по отбору проб морских вод.
ИСО 5667-10:1992	Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод.
ИСО 5667-11:1993	Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод.

7.5 Предварительная подготовка проб

7.5.1 В кварцевый стаканчик (фарфоровый тигель), предварительно подготовленный по п.7.1 и проверенный на чистоту по п.7.8, помещают 10,0 $см^3$ анализируемой воды. Добавляют 0,3 $см^3$ раствора магния нитрата концентрации 0,2 моль/$дм^3$. Выпаривают досуха на электроплитке, постепенно повышая температуру от 100 до 170 °С, или в выпаривателе печи ПДП по программе: 100 °С – 30 минут; 130 °С – 10 минут; 150 °С – 10 минут; 170 °С – 60-80 минут.

7.5.2 Для восстановления селена (VI) до селена (IV) в стаканчики с полученной золой добавляют 0,5 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Выдерживают стаканчики на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 100 °С в течение 20 минут.

7.5.3 Перед анализом золу, полученную по п.7.5.2, растворяют в 0,3 $см^3$ муравьиной кислоты и 9,7 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Добавляемую воду отмеряют с точностью до 0,01 $см^3$. Дают раствору отстояться 5 минут. Для анализа берут аликвоту подготовленного раствора пробы объемом (0,5-1,0) $см^3$.

7.5.4 Контроль чистоты реактивов

Контроль чистоты реактивов проводится для каждой новой партии используемых реактивов или при сомнениях в чистоте реактивов.

Проводят подготовку «холостой пробы» аналогично пробоподготовке анализируемой воды, приливая соответствующие реактивы в тех же количествах и в той же последовательности в пустой чистый стаканчик.

7.6 Подготовка анализатора

7.6.1 Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в руководстве пользователя программного обеспечения.

Перед началом измерений настраивают программу, под управлением которой работает вольтамперометрический анализатор, на измерение концентрации селена. Для этого выбирают и открывают необходимую методику.

Внимание! Если в программном обеспечении отсутствуют методики «Определение селена в воде», «Подготовка СЭМ для Se», их необходимо создать и сохранить в соответствии со справочным руководством к программному обеспечению.

7.6.2 *Параметры методики «Определение селена в воде» для измерения концентрации селена*

Число повторов в серии: 3.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: включена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: Se: минус 0.7·В.

Таблица 4 - Параметры подготовительных этапов методики «Определение Se в воде»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Подготовка*	нет	нет	30	V	V	6
V	ЭХО	0.1	-0.9	10	V	V	6
V	Растворение	-0.8	нет	10	V	V	6
V	Накопление	0	нет	30	V	V	6
V	Успокоение	-0.45	нет	5			

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: дифференциальная импульсная.

Начало развертки: минус 0.45 В.

Конец развертки: минус 0.95 В.

Скорость развертки: 50 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 25 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 3.

Параметры подготовки (амальгамирование СЭМ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.6.3 *Параметры методики «Подготовка СЭМ для Se» для подготовки СЭМ к работе*

Число повторов в серии: 3.

Электрохимическая ячейка: три электрода.

Режим подачи газа: не подавать.

Инверсия кривых: включена.

Дифференцирование: отключено.

Сглаживание: отключено.

Потенциал пика определяемого элемента: Se: минус 0.7 В.

Таблица 5 - Параметры подготовительных этапов методики «Подготовка СЭМ для Se»

	Название	Потенциал, E1 (В)	Потенциал, E2 (В)	Время, T (с)	УФО	Вибрация	Уровень вибрации
V	Растворение	0,8	нет	20	V	V	6
V	Успокоение	-0,45	нет	5			

Делать обратный ход развертки: отключено.

Интегрирование: 20 мс.

Измерительный диапазон: 25 мкА.

Форма развертки: дифференциальная импульсная.

Начало развертки: минус 0.45 В.

Конец развертки: минус 0.95 В.

Скорость развертки: 50 мВ/с.

Шаг развертки: 5 мВ.

Задержка измерения: 20 мс.

Амплитуда волны: 30 мВ.

Параметры отмывки: по методике, пропуская этап «Накопление», число повторов – 3.

Параметры подготовки (амальгамирование СЭМ): канал «А»; ток 1,5 мА; время 180 секунд; вибрация выключена (установлено значение «0»).

7.7 Отмывка электрохимических ячеек

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

7.7.1 Подготовленные по п.7.3 ХСЭ и СЭМ, стаканчики с (9-11) см^3 бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

7.7.2 Открывают методику «Определение Se в воде» и проводят отмывку электрохимических ячеек. Для этого нажимают кнопку «Отмывка». Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме. После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.7.3 Наливают в стаканчики (9-11) см^3 бидистиллированной воды и вновь проводят отмывку электрохимических ячеек. Для этого нажимают кнопку «Отмывка». Отмывка будет проведена и закончена в автоматическом режиме.

7.7.4 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

7.8 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

Проверку стаканчиков на чистоту проводят перед предварительной подготовкой проб (перед внесением анализируемой воды в стаканчики для пробоподготовки).

Проводят после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7 (открыта методика «Определение Se в воде», установлены электроды).

7.8.1 В стаканчики вносят по (9-11) см^3 бидистиллированной воды и по 0,3 см^3 концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

7.8.2 Регистрируют три вольтамперограммы фона в масштабе 50:1 или 100:1. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. После регистрации исключают первую вольтамперограмму. Вторую и третью вольтамперограммы усредняют. При необходимости корректируют разметку остаточного тока. Если высота пика селена больше 30 нА, то повторяют операции по п.п.7.8.1-7.8.2 (после отмывки электрохимических ячеек по п.7.7).

7.8.3 Если не удается добиться отсутствия пиков на вольтамперограммах и пик селена не превышает 30 нА, обрабатывают полученные вольтамперограммы фона: исключают первую, усредняют вторую и третью, при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока. При расчете результатов анализа параметр «Учет фона» должен быть включен.

7.9 Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку работы электродов проводят:

а) ежедневно перед началом работы;

б) при расхождении результатов единичного анализа, полученных одновременно в ячейках анализатора, свыше допускаемого;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пробы пика селена.

г) при внедрении методики анализа в лаборатории – до полного освоения процесса регистрации аналитического сигнала селена.

7.9.1 Проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7.

7.9.2 Проводят **проверку работы электродов** методом **«введено-найдено»**.

7.9.2.1 В кварцевые стаканчики вносят (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,3 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

7.9.2.2 Регистрируют три вольтамперограммы фона в масштабе 50:1 или 100. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют. После регистрации исключают первую вольтамперограмму. Вторую и третью вольтамперограммы усредняют. При необходимости корректируют разметку остаточного тока.

7.9.2.3 В стаканчики с фоновым раствором добавляют 0,05 $см^3$ аттестованной смеси ионов селена концентрации 0,2 $мг/дм^3$.

7.9.2.4 Устанавливают параметры пробы:

Вид проб: без минерализации.

Размерность: $мг/дм^3$.

Объем пробы: 1.0 $см^3$.

Проводят регистрацию трёх вольтамперограмм пробы в масштабе 50:1 или 100:1. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не меньше двух. В противном случае регистрацию повторяют.

7.9.2.5 После регистрации исключают первую вольтамперограмму. Усредняют вторую и третью вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку остаточного тока.

7.9.2.6 Устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация - 0.2 $мг/дм^3$; объем - 0,05 $см^3$.

Вносят в каждую ячейку 0,05 $см^3$ аттестованной смеси селена концентрации 0,2 $мг/дм^3$ и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

7.9.2.7 Получают три вольтамперограммы пробы с добавкой. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Исключают первую вольтамперограмму, усредняют вторую и третью вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку остаточного тока.

7.9.2.8 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пика селена, включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации селена входят в интервал (0,0075-0,0125) $мг/дм^3$, то электроды работают удовлетворительно. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,00059 $мг/дм^3$ - полученная, 0,0010 $мг/дм^3$ - введенная), проверку работы электродов повторяют с новым фоновым раствором по п.п.7.9.1-7.9.2.

7.9.3 В случае получения повторных неудовлетворительных результатов, в том же растворе проводят **подготовку СЭМ**.

7.9.3.1 Раствор из стаканчиков не выливают.

7.9.3.2 Открывают методику «Подготовка СЭМ для Se».

7.9.3.3 Проводят регистрацию 3 вольтамперограмм фона (регистрируемые вольтамперограммы не несут полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо).

7.9.3.4 После окончания подготовки СЭМ содержимое стаканчиков выливают (раствор приобретает серую окраску).

7.9.3.5 Повторяют проверку работы электродов методом «введено-найдено» с новым фоновым раствором по п.п.7.9.1-7.9.2.

7.9.4 В случае получения повторных неудовлетворительных результатов, проводят **регенерацию поверхности СЭМ.**

Для регенерации поверхности СЭМ на поверхность серебра наносят пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

7.9.4.1 «Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1-2) мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. Электрод промывают бидистиллированной водой.

7.9.4.2 *«Электрохимический» способ амальгамирования электрода.*

1) Устанавливают в ячейку «А» анализатора ТА рабочий электрод и ХСЭ, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Данный ХСЭ используют только для нанесения пленки ртути, перед использованием его заполняют свежим одномолярным раствором калия хлорида.

2) Проводят нанесение пленки ртути при токе накопления 1,5 мА; длительности 180 секунд без перемешивания раствора. Для этого выбирают в главном меню программы пункт «Работа», в нем пункт «Подготовка электродов...» (или нажимают клавишу на клавиатуре компьютера <F3>); в открывшемся диалоговом окне «Подготовка рабочего электрода» нажимают кнопку «Начать подготовку», предварительно убедившись, что в окне выбрана ячейка «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока 1,5 мА; установлено «Время» - 180 секунд; установлена «Вибрация» - 0 (при несовпадении указанных параметров с установленными вносят соответствующие изменения).

3) Вынимают из анализатора СЭМ с нанесенной пленкой ртути и ополаскивают его бидистиллированной водой.

4) При необходимости повторяют операции по п.п. 2) и 3) для второго и третьего СЭМ.

Раствор ртути из бюкса не выливают, его используют для последующих накоплений пленки ртути. Из одного раствора ртути возможно накопление пленки не более 100 раз.

7.9.5 После регенерации поверхности СЭМ проводят **формирование нового амальгамного слоя.** Для этого СЭМ **выдерживают в бидистиллированной воде 2-4 дня до полного впитывания ртути.**

7.9.6 После регенерации поверхности СЭМ и формирования нового амальгамного слоя проверяют **полноту формирования амальгамного слоя.**

7.9.6.1 Проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7.7.

7.9.6.2 В стаканчики вносят по (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды и по 0,3 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты, добавляют 0,01 $см^3$ аттестованной смеси ионов селена концентрации 10 $мг/дм^3$. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор.

7.9.6.3 Регистрируют три вольтамперограммы фона в масштабе 50:1 или 100:1.

Если на вольтамперограммах фона проявляется один пик селена при потенциале минус (0,7±0,1) В, то формирование амальгамного слоя завершено. Если же селен проявляется в виде двойного широкого пика, то необходимо провести подготовку СЭМ по п.7.9.3, а затем отмывку электрохимических ячеек по п.п.7.7.

7.9.7 После регенерации поверхности СЭМ, формирования нового амальгамного слоя, проверки полноты формирования амальгамного слоя. проводят **проверку работы электродов** методом «введено-найдено» по п.п.7.9.1-7.9.2.

8 Выполнение измерений содержания селена

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек по п.7 7 (открыта методика «Определение Se в воде», установлены электроды).

Рекомендуется одновременно проводить анализ двух параллельных и одной резервной проб.

8.1 В методике «Определение Se в воде» устанавливают время накопления 60 секунд.

8.2 В стаканчики вносят (9-11) $см^3$ бидистиллированной воды и 0,3 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Регистрируют три вольтамперограммы фона в масштабе 50:1 или 100:1.

8.3 После регистрации исключают первую вольтамперограмму. Усредняют вторую и третью вольтамперограммы. При необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

Внимание! При проведении анализа воды на содержание селена необходимо следить за током пика селена на вольтамперограммах фона. Если пик селена на вольтамперограммах фона отсутствует или ток пика селена менее 5 нА, использовать данные СЭМ для анализа проб не рекомендуется. Необходимо провести подготовку поверхности данных СЭМ по п.7.9.3, после чего провести проверку работы электродов по п.п.7.9.1-7.9.2.

8.4 В стаканчики вносят 0,5 $см^3$ аликвоты пробы, подготовленной по п.7.5.

8.5 Устанавливают параметры пробы: вид проб – жидкие с минерализацией; размерность - $мг/дм^3$; объем пробы - объем пробы, взятый для сжигания (10 $см^3$); объем минерализата – объем, полученный после растворения золы (10 $см^3$); объем аликвоты - объем минерализата, добавленный в каждый стаканчик (0,5 $см^3$).

8.6 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 50:1-100:1. По величине пиков на первой вольтамперограмме пробы принимают решение о дальнейшей регистрации вольтамперограмм пробы:

- *если пик селена зашкаливает* в масштабе 10:1, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение», уменьшают время накопления в 2-3 раза и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы;

- *если пик селена не проявляется или не превышает пика в фоне* в масштабе 100:1, останавливают процесс регистрации на этапе «Растворение», вносят дополнительную аликвоту пробы объемом 0,5 $см^3$ и проводят повторную регистрацию вольтамперограмм пробы (при этом в таблице параметров проб устанавливают объем аликвоты 1,0 $см^3$).

В итоге должно быть зарегистрировано три вольтамперограммы пробы в масштабе 50:1-100:1. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают первую вольтамперограмму, усредняют вторую и третью вольтамперограммы; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

8.7. Выводят на экран таблицу с рекомендуемой добавкой аттестованной смеси селена. Вносят рекомендуемую добавку аттестованной смеси селена в каждую ячейку.

8.8 Проводят регистрацию трех вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высота пика увеличилась менее чем на 50 %), делают еще одну добавку, чтобы пик вырос на (50-150) %, при этом исправляют в таблице параметров добавки объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

8.9 Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы пробы: исключают первую вольтамперограмму, усредняют вторую и третью вольтамперограммы; при необходимости корректируют разметку линии остаточного тока.

8.10 Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах фона присутствовал пик селена, при расчете концентраций включают «Учет фона». В результате будет получено три значения содержания селена в анализируемой пробе.

8.11 После проведения анализа стаканчики и электроды промывают по п.7.7.

9 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

9.1 Результат единичного анализа вычисляется автоматически по формуле:

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot V_{пр}} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (1)$$

где: X_i - содержание селена в анализируемой пробе, мг/дм^3;

$C_д$ - концентрация аттестованной смеси селена, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ - объем добавки аттестованной смеси селена, см^3;

I_1 - величина пика селена в анализируемой пробе, мкА;

$V_{мин}$ - объем раствора минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$ - объем аликвоты, взятой для анализа из раствора минерализата, см^3;

I_2 - величина пика селена в пробе с добавкой, мкА;

$V_{пр}$ - объем пробы, взятой для анализа, см^3.

При включенном параметре «Учет фона», при расчете концентраций из высот пиков селена в пробе и в пробе с добавкой вычитается величина высоты пика селена в фоне.

9.2 Получение результата анализа в условиях повторяемости

9.2.1 В ходе выполнения измерений по п.8 в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1, X_2 и X_3 в условиях повторяемости. За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Относительное значение предела повторяемости приведено в таблице 5.

Таблица 5 - Значения предела повторяемости и критического диапазона при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичного анализа), r, %	Относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа, $CR_{0,95(3)}$, %	Относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$, %
От 0,0005 до 0,0010 вкл.	39	46	56
От 0,001 до 0,005 вкл.	33	40	48
От 0,005 до 0,050 вкл.	28	33	40

9.2.2 Рассчитывают среднее арифметическое двух результатов единичного анализа X_1 и X_2:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (2)$$

Абсолютное расхождение между результатами единичных анализов $|X_1 - X_2|$ сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости *r*. Абсолютное значение предела повторяемости *r* определяют, используя относительное значение предела повторяемости (*r*,%) из таблицы 5:

$$r = 0,01 \cdot (r,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3. \quad (3)$$

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного анализа не превышает допускаемого:

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (4)$$

оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение $\overline{X}$, рассчитанное по формуле (2).

9.2.3 В противном случае расчет по п.9.2.2 повторяют, используя третий результат единичного анализа и один (более близкий к нему по значению) результат единичного анализа X_1 или X_2.

9.2.4 Если каждое из абсолютных расхождений $|X_1 - X_3|$, $|X_2 - X_1|$, $|X_2 - X_3|$ превышает рассчитанный для их среднего арифметического предел повторяемости r, сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа (X_{max}–X_{min}) с абсолютным значением критического диапазона для трех результатов единичного анализа $CR_{0,95(3)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(3)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для трех результатов единичного анализа: ($CR_{0,95(3)}$,%) из таблицы 5:

$$CR_{0,95(3)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(3)},\%) \cdot \overline{X}_{(3)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (5)$$

где $\overline{X}_{(3)}$ - среднее арифметическое трех результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(3)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}, \text{ мг/дм}^3. \quad (6)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(3)}, \quad (7)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение трех результатов единичного анализа $\overline{X}_{(3)}$, рассчитанное по формуле (6).

9.2.5 Если размах между максимальным и минимальным значениями результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(3)}$, повторяют анализ пробы. В результате получают еще три результата единичного анализа. При этом целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов единичного анализа.

Сравнивают размах между максимальным и минимальным значениями из всех шести результатов единичного анализа ($X_{max(6)}$–$X_{min(6)}$) с абсолютным значением критического диапазона для шести результатов единичного анализа $CR_{0,95(6)}$. Абсолютное значение критического диапазона $CR_{0,95(6)}$ определяют, используя относительное значение критического диапазона для шести результатов единичного анализа ($CR_{0,95(6)}$,%) из таблицы 5:

$$CR_{0,95(6)} = 0,01 \cdot (CR_{0,95(6)},\%) \cdot \overline{X}_{(6)}, \text{ мг/дм}^3, \quad (8)$$

где $\overline{X}_{(6)}$ - среднее арифметическое шести результатов единичного анализа, рассчитанное по формуле:

$$\overline{X}_{(6)} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6}{6}, \text{ мг/дм}^3. \quad (9)$$

Если размах между максимальным и минимальным значениями шести результатов единичного анализа равен или меньше абсолютного значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$:

$$(X_{max(6)} - X_{min(6)}) \le CR_{0,95(6)}, \quad (10)$$

то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение шести результатов единичного анализа $\overline{X}_{(6)}$, рассчитанное по формуле (9).

9.2.6 Если размах между минимальным и максимальным значениями шести результатов единичного анализа больше значения критического диапазона $CR_{0,95(6)}$, то в качестве окончательного результата принимают медиану шести результатов единичного анализа. Для этого все шесть результатов единичного анализа располагают по возрастанию: $X_{(1)}$, $X_{(2)}$, $X_{(3)}$, $X_{(4)}$, $X_{(5)}$, $X_{(6)}$. Медиану (среднее арифметическое $X_{(3)}$ и $X_{(4)}$) рассчитывают по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(3)} + X_{(4)}}{2}, \text{ мг/дм}^3 \quad (11)$$

и принимают в качестве окончательного результата анализа.

В этом случае рекомендуется проверить соблюдение процедуры проведения анализа и правильность работы электродов методом «введено-найдено».

9.3 Способ получения результата анализа в условиях воспроизводимости

9.3.1 Расхождение между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, не должно превышать предела воспроизводимости. Относительное значение предела воспроизводимости приведено в таблице 6. Абсолютное значение предела воспроизводимости R определяют, используя относительное значение предела воспроизводимости (R,%) из таблицы 6:

$$R = 0{,}01 \cdot (R,\%) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое двух результатов анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных лабораториях.

При выполнении условия:

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R \quad (13)$$

результаты анализа согласующиеся и в качестве окончательного результата анализа может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Таблица 6 - Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R_X, %
От 0,0005 до 0,0010 вкл.	47
От 0,001 до 0,005 вкл.	42
От 0,005 до 0,050 вкл.	33

9.3.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки совместимости результатов анализа, согласно р.5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10 Оформление результатов измерений

10.1 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta), \text{ мг/дм}^3, \text{ P=0,95},$$

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с настоящей методикой;

$\pm\Delta$ - абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (14)$$

где $\pm\delta$ - относительное значение показателя точности *методики*. Значение δ приведено в таблице 1.

10.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допускается представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л), \text{ мг/дм}^3, \text{ P=0,95, при условии } \Delta_л \le \Delta,$$

где $\pm\Delta_л$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (15)$$

где $\pm\delta_л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа (показателя точности *результатов анализа*), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

Примечание – Характеристика погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории может быть установлена на основе выражения:

$$\delta_л = 0{,}84 \cdot \delta, \% \quad (16)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

10.3 При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа;

- способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

11 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории

11.1 Проведение контроля качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

2) контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Процедуру контроля стабильности результатов анализа проводят в соответствии с «Руководством по качеству» лаборатории.

11.2 Оперативный контроль процедуры анализа

11.2.1 Проведение оперативного контроля процедуры анализа

11.2.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Оперативный контроль процедуры анализа проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (новая партия реактивов, использование средств измерений после ремонта, новые индикаторные электроды и т.д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

11.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с рассчитанным нормативом контроля К. Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает проведение следующих операций:

- получение результата контрольного измерения;

- расчет результата контрольной процедуры $К_К$;

- расчет норматива контроля К;

- реализация решающего правила контроля: сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля.

11.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по одному из алгоритмов: с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением образцов для контроля (ОК) или с применением метода добавок. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

11.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

11.2.2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением ОК

11.2.2.1 В качестве ОК могут быть использованы стандартные образцы по ГОСТ 8.315-97.

Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК не должна превышать одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

11.2.2.2 Получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный по формуле (2).

Если условие (4) не выполняется, то анализ ОК повторяют, при этом результаты предыдущих единичных анализов отбрасывают. Снова получают результат анализа ОК в соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2. Если выполняется условие (4), в качестве результата контрольного измерения берут результат анализа ОК $\overline{X}$, рассчитанный для новых результатов единичного анализа по формуле (2). При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое двух результатов единичного анализа ОК (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (выполняется условие (4)).

11.2.2.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X} - C, \text{ мг/дм}^3, \quad (17)$$

где $\overline{X}$ - результат контрольного измерения концентрации селена в ОК;

C – аттестованное значение концентрации селена в ОК.

11.2.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_Л, \text{ мг/дм}^3, \quad (18)$$

где $\pm\Delta_Л$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению ОК.

Значение $\Delta_Л$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_Л = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C, \text{ мг/дм}^3, \quad (19)$$

где $\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.2.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (20)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

11.2.3 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок

11.2.3.1 При проведении оперативного контроля процедуры анализа с использованием КПКП с применением метода добавок средствами контроля являются рабочие пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой ионов селена.

Анализируемую пробу делят на две части. Одну часть оставляют без изменений, во вторую делают добавку $C_д$ ионов селена. Величину добавки выбирают в соответствии с таблицей 7 в зависимости от содержания селена в пробе без добавки, установленного в ходе предварительного анализа рабочей пробы.

Таблица 7 – Рекомендуемая величина добавки аттестованной смеси селена при проведении оперативного контроля

Концентрация селена в рабочей пробе, мг/дм^3	Величина добавки, % от содержания селена в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
От 0,0005 до 0,0010 вкл.	110
От 0,001 до 0,005 вкл.	90
От 0,005 до 0,050 вкл.	70

В условиях внутрилабораторной прецизионности (одни и те же реактивы, один и тот же прибор) проводят анализ пробы и пробы с введенной добавкой.

11.2.3.2 В соответствии с п.п.9.2.1-9.2.2 получают результаты контрольных измерений концентрации селена в рабочей пробе - $\overline{X}_n$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой селена - $\overline{X}_{n+д}$.

Если для результатов единичных анализов пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (4), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (4) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа (одновременно полученных в двух разных ячейках анализатора), расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (4)).

11.2.3.3 Результат контрольной K_K процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = \overline{X}_{n+д} - \overline{X}_n - C_д \text{, мг/дм}^3. \quad (21)$$

11.2.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{Л\,Xn+д}^{\ 2} + \Delta_{Л\,Xn}^{\ 2}} \text{, мг/дм}^3, \quad (22)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Xn+д}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию селена в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xn+д} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{n+д} \text{, мг/дм}^3, \quad (23)$$

$\pm\Delta_{Л\,Xn}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию селена в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Xn} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_n \text{, мг/дм}^3, \quad (24)$$

$\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (см. Примечание в п.10.2).

11.2.3.5 Реализация решающего правила контроля.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \le K. \quad (25)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (25) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

gost.e-ecolog.ru