

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ЭКОЛОГИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя

Государственного комитета РФ

по охране окружающей среды.

А. А. Соловьянов

Соловьянов _____ **1998 г.**



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

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

ИИД Ф 16.1:2.2:3.13-98

**Методика допущена для целей государственного экологического
контроля**

**Москва 1998 г.
(издание 2004 г.)**

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.



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 $\text{pH}=1$. При большей кислотности реакция замедляется, при меньшей ускоряется окисление реагента, понижается селективность реакции, проходит гидролиз и т.д. При $\text{pH}=1$ 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, *n*-гексаном).

Под действием ультрафиолетового облучения соединение флуоресцирует. Максимум светопоглощения раствора 4,5-бензопиазоселенола в циклогексане наблюдается при $\lambda=377\text{-}378$ 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), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_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.

- рН-метр любого типа со стеклянным электродом и электродом сравнения. Электрод стеклянный типа ЭСЛ-43-07. ТУ 25-05.2224. Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1МЗ, 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 $0,5 \text{ мг/см}^3$ и не более $2,0 \text{ мг/см}^3$

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

- Пипетки градуированные вместимостью 1 и 2 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29227-91.

- Пипетки с одной отметкой вместимостью 5, 10 и 20 см³, 2 класса точности, ГОСТ 29169-91.

- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 см³, 2 класса точности, ГОСТ 1770-74.

- Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 см³, ГОСТ 1770-74.

- Стаканы вместимостью 100 и 200 см³, 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-Диаминонафталин¹, ТУ 6-09-40-447. Срок хранения до 5 лет в холодильнике.

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

- Циклогексан перегнанный или n-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/дм³.

В мерную колбу на 500 см³ наливают 100-150 см³ дистиллированной воды, добавляют 42 см³ соляной кислоты ($\rho=1,19$), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

8.2.2 Раствор соляной кислоты 0,1 моль/дм³.

В мерную колбу на 500 см³ наливают 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 4,2 см³ соляной кислоты ($\rho=1,19$), 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 см³ дистиллированной воды прибавляют 8 см³ 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/дм³.

Для приготовления раствора к навеске 0,1 г реагента приливают 100 см³ раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм³ 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 см³ 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 см³ 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/см³.

Вскрывают стеклянную ампулу ГСОР'а селена с концентрацией 1,0 мг/см³, отбирают пипеткой 5,0 см³ раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, 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/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ 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/см³.

В мерную колбу на 100 см³ отбирают 1 см³ 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/см³ из металлического селена.

Навеску 0,1 г металлического селена, истертого до порошкообразного состояния, помещают в стакан, приливают 10 см³ 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 дм³, прибавляют 10 см³ 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 см³ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора В, содержащего 0,0001 мкг селена в 1 см³ (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 см³ 0,1 М соляной кислотой, устанавливают заданное рН по рН-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:

$$| X - C | \leq 1,96 \cdot C \cdot 0,01 \cdot \sigma_R,$$

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

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

σ_R – 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: $\sigma_{R_1} = 0,84 \cdot \sigma_R$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Значения σ_R приведены в таблице 1.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины 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 см³, приливают 5-7 см³ 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 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание. После полного разложения навески² и появления паров хлорной кислоты раствор охлаждают, добавляют 2-3 см³ 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 см³ 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 см³ смеси азотной и фтористоводородной кислот (1:1) и нагревают на плитке, пока объем раствора не уменьшится до 1-2 см³. Прибавляют 3 см³ хлорной кислоты и далее продолжают как при анализе сульфидных руд.

² Если есть небольшой остаток силикатной породы, его отбрасывают.

В стакан (платиновую или стеклоглеродную чашку) добавляют 20 см³ воды и нагревают до кипения. Остывший раствор фильтруют в мерную колбу на 100 см³ 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 см³, в зависимости от предполагаемого содержания селена) добавляют раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ до общего объема раствора 20 см³ и устанавливают рН=1 по универсальной индикаторной бумажке, приливая соответственно соляную кислоту или аммиак.

Добавляют 2 см³ раствора трилона Б³, 2 см³ раствора 2,3-диаминонафталина и нагревают в течение 5 минут на кипящей водяной бане. Остывший раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 см³ 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 см³ 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 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³. 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:

$$X = \frac{A \times B}{B \times H}, \quad \text{где}$$

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

B - общий объем анализируемого раствора, см³;

B - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, см³;

H - навеска, г.

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

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

Значение δ приведено в таблице 1.

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

Допустимо результат измерения в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_n$, $P=0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$, где

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

$\pm \Delta_n$ - 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_x с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | X' - X |$$

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: $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (1)$$

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_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_x рассчитывают по формуле

$$K_x = | C_0 - C |$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_a,$$

где $\pm \Delta_a$ – 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: $\Delta_a = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (2)$$

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 см³. Камеру заполняют исходными продуктами приблизительно на одну десятую часть ее объема: это составляет 2,0-3,0 г 2,3-дигидроксинафталина и 20 см³ аммиака. Автоклав помещают в вертикальную тигельную электропечь с автоматическим регулированием температуры, нагревают до 250-260°C и выдерживают при этой температуре 4-5 часов. После полного остывания автоклава содержимое его переносят в стакан емкостью 200 см³, используя для этого минимальное количество аммиака. Осадок отфильтровывают через тигель с фильтрующим дном (N 4), промывают небольшим количеством аммиака и высушивают в эксикаторе над СаО.

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

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

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

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

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4, д.б. 224

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

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

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

**С В И Д Е Т Е Л Ъ С Т В О № 224.13.04.279 / 2004
C E R T I F I C A T E**

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), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_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 внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства 30.06.2004 г.

Зам. директора по научной работе

