

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»

“22” _____ 2003 г.
Г.М. Цветков



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2:4.203-03

(ФР.1.31.2007.03805)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 2003 г.
(издание 2008 г.)**

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

Разработчики:

ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Ростехнадзора (ФГУ «ФЦАО»)
(ранее ФГУ «ЦЭКА»)

Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я 86

Телефон/факс: (495) 229-50-38

E-mail: metod-pnd@fcao.ru

www.fcao.ru.

ГУП Смоленской области инженерно-технический центр «Экология»

Адрес: 214013, г. Смоленск, Тульский пер., 9

Телефон/факс: (0812) 66-98-92; 66-59-77

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения массовой концентрации селена в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом с *о*-фенилендиамином. Диапазон определяемых концентраций от 0,005 до 0,32 мг/дм³.

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

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

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

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

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

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

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

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Значения показателя точности методики используют при:

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

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное значение среднего квадратического отклонения повторяемости), σ_1 , %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднее квадратического отклонения воспроизводимости) σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
от 0,005 до 0,05 вкл.	5	7	14
св. 0,05 до 0,32 вкл.	4	6	12

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Спектрофотометр или фотокolorиметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda=340$ нм
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм
- Весы лабораторные, например ВЛР-200 по ГОСТ 24104-2001
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные вместимостью 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74
- Пипетки вместимостью 0,5; 1; 2; 5; 10 см³ по ГОСТ 29227-91
- Цилиндры мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770-74
- Микропипетки
- ГСО с аттестованным содержанием селена 1 мг/см³ с погрешностью не более 1% при $P=0,95$

3.2 Посуда

- Колбы конические вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82
- Воронки делительные вместимостью 100-150 см³ по ГОСТ 25336-82

3.3 Реактивы, материалы

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

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

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

2. Все реактивы должны иметь квалификацию “хч” или “чда”.

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия.

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| • Температура окружающего воздуха | $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$; |
| • Атмосферное давление | $(97,3-104,6) \text{ кПа}$; |
| • Относительная влажность воздуха | до 80 % при температуре 25° ; |
| • Частота переменного тока | $(50 \pm 1) \text{ Гц}$; |
| • Напряжение в сети | $(220 \pm 22) \text{ В}$. |

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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

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

7.3 Пробы воды отбирают в стеклянные бутылки, подготовленные по п.7.2 и предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 300 см³. Пробы анализируют в день отбора или консервируют, прибавляя 2 см³ концентрированной соляной кислоты на 0,5 дм³ пробы.

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка прибора

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

8.2 Подготовка посуды

Вся посуда должна быть подготовлена по п. 7.2.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление 2,5 моль/дм³ раствора муравьиной кислоты

18,92 г муравьиной кислоты (99,7 %) растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в колбе вместимостью 200 см³, доводят до метки бидистиллированной водой.

8.3.2 Приготовление раствора ЭДТА

Растворяют 1,861 г высушенного при 20°C ЭДТА в бидистиллированной воде и доводят объем раствора до 100 см³ бидистиллированной водой.

8.3.3 Приготовление 1% раствора о-фенилендиамина

0,5 г о-фенилендиамина растворяют в 50 см³ бидистиллированной воды.

Раствор используют свежеприготовленным.

8.3.4 Приготовление насыщенного раствора аммиака

На дно эксикатора наливают 500 см³ 25 %-ного аммиака, на фарфоровый вкладыш ставят выпарительную чашку с 250 см³ бидистиллированной воды, эксикатор герметично закрывают. Через 2 суток чашку с насыщенным аммиаком вынимают, концентрация полученного раствора аммиака составляет ≈17%.

8.3.5 Приготовление основного градуировочного раствора селена с концентрацией 0,1 мг/см³

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

Срок хранения раствора – 6 месяцев.

8.3.6 Приготовление рабочего градуировочного раствора селена с концентрацией 0,001 мг/см³

Отбирают 1 см³ основного градуировочного раствора, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят объём до метки бидистиллированной водой.

Раствор готовят в день проведения анализа.

8.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией селена 0,005–0,32 мг/дм³.

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

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

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

Растворы готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³, далее растворы переносят в конические колбы вместимостью 50 см³ и проводят через весь ход анализа по п.9.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс – величину концентрации вещества в мг/дм³.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|X - C| \leq K_{гр.}, \quad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации селена в образце для градуировки, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации селена в образце для градуировки, мг/дм³;

$K_{гр.}$ – норматив оперативного контроля градуировочной характеристики, мг/дм³, при $P = 0,95$ ($K_{гр.} = 0,09 \cdot C$).

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

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

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В коническую колбу вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ пробы, или меньший объем, доведенный до 25 см³ бидистиллированной водой. Приливают 1 см³ муравьиной кислоты, 5 см³ концентрированной фосфор-

ной кислоты, 0,5 см³ раствора ЭДТА и устанавливают по индикаторной бумаге $pH \approx 1$, прибавляя по каплям раствор аммиака. Затем приливают 3 см³ раствора *o*-фенилендиамина, дают постоять 20 минут и переносят раствор в делительную воронку вместимостью 50-100 см³. Прибавляют 5 см³ бензола или толуола, встряхивают 2 минуты. Дают смеси расслоиться, отбрасывают водный слой, а слой органического растворителя переносят в кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность при $\lambda=340$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к бидистиллированной воде.

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

При анализе пробы воды выполняют не менее двух параллельных определений.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Массовую концентрацию селена X (мг/дм³) находят по градуировочному графику. Если пробы была разбавлена, то учитывается коэффициент разбавления.

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (2)$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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

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

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

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

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

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

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

Допустимо представлять результат в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_l, P=0,95, \text{ при условии } \Delta_l < \Delta,$$

где Δ_l - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_l = 0,84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

12.1 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = | X'_{cp} - X_{cp} - C_d | \quad (4)$$

где X'_{cp} - результат контрольного измерения содержания селена в пробе с известной добавкой - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10, мг/дм³.

X_{cp} - результат контрольного измерения содержания селена в рабочей пробе - среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (3) раздела 10, мг/дм³.

C_d - величина добавки, мг/дм³.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'_{cp}}^2 + \Delta_{\lambda, X_{cp}}^2}, \quad (5)$$

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

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия:

$$K_K \leq K \quad (6)$$

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

12.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = | C_{cp} - C |, \quad (7)$$

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

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta,$$

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (8)$$

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

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



2176

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.03.66/2008

Методика выполнения измерений массовой концентрации селена в питьевых,
наименование измеряемой величины, объекта
природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенилендиамином,
и метода измерений
разработанная ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»,
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
вид работ, метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ.
по разработке методики выполнения измерений
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

Зав. лабораторией

Дата выдачи:

18.08.2008

Срок действия:

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

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

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

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
От 0.005 до 0.05 включ.	14	20
Св. 0.05 до 0.32 включ.	11	17

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

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

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

Старший научный сотрудник
лаборатории 223
ФГУП «УНИИМ»

О.В. Кочергина

О.В. Кочергина

* Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$