МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ЦИНК

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Издание официальное

БЗ 5—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

**Изменение № 3 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (отчет Технического секретариата № 1 от 15.03.94)**

За принятие изменения проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|---|---|
| Азербайджанская Республика | Азгосстандарт |
| Республика Армения | Армгосстандарт |
| Республика Беларусь | Госстандарт Беларуси |
| Республика Казахстан | Госстандарт Республики Казахстан |
| Республика Молдова | Молдовастандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Республика Туркменистан | Главная государственная инспекция Туркменистана |
| Республика Узбекистан | Узгосстандарт |
| Украина | Госстандарт Украины |

УДК 669.5:543.42:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ЦИНК

## Спектральный метод анализа

Zinc.
Spectral method of analysis

ОКСТУ 1709

ГОСТ
17261—77*
Взамен
ГОСТ 17261—71

Дата введения 01.01.79

**Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)**

Настоящий стандарт устанавливает спектральный метод определения железа, кадмия, меди, олова, свинца и сурьмы в цинке марок ЦВ0, ЦВ1, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1С, Ц1, Ц2, Ц2С, Ц3С, Ц3, алюминия в цинке марок ЦВ0, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2 по ГОСТ 3640—94 в следующем интервале массовых долей в процентах:

железа от 0,001 до 0,2;
кадмия от 0,001 до 0,4;
меди от 0,0005 до 0,1;
олова от 0,0007 до 0,05;
свинца от 0,002 до 3,0;
сурьмы от 0,01 до 0,4;
алюминия от 0,002 до 0,03.

В основу спектрального определения примесей в цинке положен метод «трех эталонов» с возбуждением спектра в дуге переменного тока силой 5 А.

При разногласии в оценке качества цинка применяют спектральный метод анализа.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Отбор проб производят по ГОСТ 3640—94.

Образцы готовят в виде литых стержней круглого сечения с диаметром 10 мм и длиной 50—100 мм.

От цинка в виде чушек среднюю пробу отбирают в виде стружки, расплавляют в предварительно разогретом тигле при 430—450 °С и отливают в изложницу в виде стержней указанных размеров.

1.1а. Общие требования — по ГОСТ 25086—87.

1.1а.1. Числовые значения результатов параллельных определений и результатов анализа должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения соответствующих допускаемых расхождений.

1.1а, 1.1а.1. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1.1а.2. Контроль правильности выполнения анализов осуществляют по ГОСТ 25086—87 не реже одного раза в месяц, каждый раз при замене партии образцов сравнения, после ремонта установок, после длительных перерывов в работе и других изменений, влияющих на результат анализа.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

**Издание официальное** **Перепечатка воспрещена**

* *Издание (январь 2000 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в апреле 1983 г., мае 1988 г., ноябре 1998 г. (ИУС 7—83, 8—88, 2—99)*

© Издательство стандартов, 1977
© ИПК Издательство стандартов, 2000

**1.2. Требования безопасности**

1.2.1. Пробы цинка, поступившие на анализ, следует хранить в бумажных пакетах в шкафах или боксах, оборудованных вентиляцией.

1.2.2. При эксплуатации электроприборов и электроустановок в процессе спектрального анализа необходимо соблюдать правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные Госэнергонадзором, а также требования ГОСТ 12.3.019—80, ГОСТ 12.1.038—82.

Все приборы должны быть снабжены устройствами для заземления — по ГОСТ 12.2.007.0—75 и ГОСТ 21130—75. Заземление должно соответствовать требованиям правил устройства электроустановок, утвержденным Госэнергонадзором, и ГОСТ 12.1.018—93, ГОСТ 12.1.030—81.

1.2.3. Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны озона, оксидов азота, аэрозолей металлов и их оксидов, металлов, выделяющихся в источниках возбуждения спектров и вредно действующих на организм работающего, в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, а также для защиты от электромагнитных излучений и предотвращения ожога ультрафиолетовыми лучами каждый источник возбуждения спектров должен помещаться внутри приспособления, оборудованного встроенным вытяжным воздухоприемником и защитным экраном по ГОСТ 12.1.010—76.

1.2.2, 1.2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1.2.3.1. Предельно допустимая концентрация окиси цинка в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 0,5 мг/м$^3$.

1.2.3.2. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен осуществляться согласно ГОСТ 12.1.005—88. Анализы проб воздуха на содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны осуществляться по методикам определения вредных веществ в воздухе, утвержденным Минздравом, разработанным согласно ГОСТ 12.1.016—79.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

1.2.4. Пробы цинка, оставшиеся от анализа, должны возвращаться изготовителю (заказчику).

1.2.5. Лаборатория спектрального анализа должна иметь общую приточно-вытяжную вентиляцию в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021—75.

1.2.5.1. Помещение лаборатории должно быть оборудовано согласно требованиям пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004—91.

1.2.5.2. Помещение лаборатории должно иметь огнетушители и ящик для песка в соответствии с ГОСТ 12.4.009—83.

1.2.5.3. Работающие в спектральной лаборатории должны быть обеспечены бытовыми помещениями в соответствии с СНиП 2.09.04—87.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

1.2.6. При анализе цинка все работы необходимо выполнять в сухой исправной спецодежде и защитных средствах (халаты по ГОСТ 12.4.131—83, очки защитные по ГОСТ 12.4.013—85*, респираторы по ГОСТ 12.4.028—76) согласно типовым отраслевым нормам бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий цветной металлургии, утвержденным Государственным комитетом по труду и социальным вопросам.

1.2.7. Работающих в спектральной лаборатории должны обеспечивать молоком или заменяющим его продуктом согласно правилам бесплатной выдачи молока или других равноценных пищевых продуктов рабочим и служащим, занятым в производствах, цехах, на участках и других подразделениях с вредными условиями труда, утвержденным Государственным комитетом по труду и социальным вопросам.

1.2.7.1. На работу в спектральные лаборатории допускаются лица, обученные правилам безопасной работы в лабораториях по ГОСТ 12.0.004-90.

## 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф кварцевый средней дисперсии, позволяющий за одну экспозицию получить спектр от 230 до 380 нм, или дифракционный типа ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели и трехступенчатым ослабителем. Допускается использовать приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Генератор активизированной дуги переменного тока.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.4.013—97.

Микрофотометр любого типа, позволяющий измерять плотность почернения аналитических линий.

Электропечь лабораторная, шахтная для сплавления цинковой стружки, позволяющая получать температуру до 500 °С.

Изложница для отливки электродов круглого сечения диаметром 10 мм и длиной 50—100 мм, изготовленная из чугуна, стали и графита.

Тигли графитовые, графито-шамотные и шамотные.

Напильники № 3 и 4 по ГОСТ 1465—80.

Круг шлифовальный вращающийся по ГОСТ 2424—83 или станок КП-35 для заточки электродов.

Фотопластинки спектрографические, типа II, чувствительностью 13—15 единиц или типа ЭС, чувствительностью 10 единиц, ПФС-02, ПФС-03, НТ-2СВ по ТУ 6—43—1475—88.

Проявитель метолгидрохиноновый; готовят следующим образом: смешивают растворы 1 и 2 в соотношении 1:2.

Раствор 1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 — до 1 $дм^3$;

калий углекислый (поташ) по ГОСТ 4221—76 — 60 г.

Раствор 2.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 — до 2 $дм^3$;

метол по ГОСТ 25664—83 — 6 г;

гидрохинон по ГОСТ 19627—74 — 15 г;

натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 195—77 — 90 г;

калий бромистый по ГОСТ 4160—74 — 6 г.

Допускается применение других контрастно работающих проявителей, состав которых указан в НТД на изготовление.

Фиксаж кислый.

Время проявления фотопластинок 3—5 мин при 18 °С.

Стандартные образцы цинка, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.315—97.

Примечание. Допускается применение других приборов и установок с использованием различных источников возбуждения, других фотопластинок, в том числе импортного производства, обеспечивающих получение метрологических характеристик, не уступающих регламентированным настоящим стандартом.

Раздел 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

## 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Пробы и стандартные образцы, имеющие вид электродов, затачивают на «крышу» (затачивают с двух сторон под углом в 45 ° с последующей заточкой верхней части электрода на горизонтальную прямоугольную площадку шириной 2—2,5 мм) и укрепляют в штативе таким образом, чтобы избежать экранирования разряда. Допускается заточка обоих электродов на полусферу или нижнего на плоскость, а верхнего на полусферу.

При выполнении анализа на приборах с фотоэлектрической регистрацией спектра допускается использование проб, стандартных образцов иной формы и иного размера.

На торцовой поверхности электродов не должно быть заметных на глаз царапин, раковин и других дефектов.

Расстояние между электродами 2—3 мм.

Источник возбуждения спектров — дуга переменного тока силой 5 А.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.2. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии или дифракционном типа ДФС-8 (первый порядок, 600 штр/мм). Ширина щели спектрографа 0,015—0,020 мм, перед щелью устанавливается трехступенчатый ослабитель. Используют трехлинзовую или другие системы освещения щели. Промежуточная диафрагма — круглая.

При использовании приборов с фотоэлектрической регистрацией спектра, необходимо предварительно подобрать оптимальные условия возбуждения спектров, позволяющих получить необходимую чувствительность и точность результатов анализа.

Время экспонирования 20—40 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Для определения содержания примесей в цинке используют пары линий, указанные в табл. 1.

Таблица 1

| Линии примесей, нм | | Линии сравнения, Zn, нм | Диапазон массовых долей, % |
|---|---|---|---|
| Cu | 324,75<br>282,44 | 271,25 или 301,84 | 0,0005—0,01<br>0,01—0,1 |
| Fe | 358,12<br>299,45 или 259,96 | 271,25 или 301,84 | 0,001—0,06<br>0,01—0,2 |
| Cd | 361,05<br>326,11 | 271,25 или 301,84 | 0,001—0,02<br>0,01—0,4 |
| Pb | 283,31 или 363,96<br>282,32 | 271,25 или 301,84 | 0,002—0,05<br>0,01—3,0 |
| Sn | 283,99 или 235,48<br>или 317,5 | 271,25 | 0,0007—0,05 |
| Sb | 287,79 или 231,15 | 271,25 | 0,01—0,4 |
| Al | 308,21 или 309,2 | 271,25 | 0,002—0,03 |

Примечание. Допускается применение других свободных от наложения аналитических линий, обеспечивающих метрологические характеристики результатов анализа, нормированные в стандарте.

**(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. По два спектра стандартных образцов и по четыре спектра пробы фотографируют на одной фотопластинке. При помощи микрофотометра измеряют почернения аналитической линии определяемого элемента ($S_э$) и линии сравнения ($S_{Zn}$) и вычисляют разность $\Delta S = S_э - S_{Zn}$. По результатам фотометрирования стандартных образцов строят градуировочные графики для каждой определяемой примеси в координатах $\Delta S - \lg C$.

При этом по оси ординат откладывают разности почернений линии примесей и линии сравнения, а по оси абсцисс — логарифмы концентраций соответствующих примесей в стандартных образцах.

По вычисленным значениям $\Delta S_{ср1} = \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{2}$ и $\Delta S_{ср2} = \frac{\Delta S_3 + \Delta S_4}{2}$ по графику определяют массовую долю примесей в пробе. Получают результаты двух параллельных определений.

Допускается для построения градуировочных графиков использовать полулогарифмическую бумагу и строить графики в координатах $\Delta S - C$.

При фотоэлектрической регистрации спектра градуировочные графики строят в координатах $I - \lg C$,

где $C$ — массовая доля примеси в образце сравнения;

$I$ — показания выходного измерительного прибора, пропорциональные логарифму интенсивности линий определяемого элемента и линий сравнения.

**(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных на одной фотопластинке по двум спектрограммам каждый, при фотографической регистрации спектра и среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (из трех измерений каждое) при фотоэлектрической регистрации.

Абсолютные значения разностей двух параллельных определений (показатель повторяемости — $d$) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости — $D$) с доверительной вероятностью 0,95 не должен превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

**Абсолютные допускаемые расхождения**
В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | *d* | *D* |
|---|---|---|---|
| Железо | 0,0010 | 0,0002 | 0,0003 |
| | 0,0020 | 0,0004 | 0,0006 |
| | 0,0040 | 0,0008 | 0,0011 |
| | 0,0080 | 0,0018 | 0,0022 |
| | 0,010 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,004 | 0,006 |
| | 0,040 | 0,009 | 0,011 |
| | 0,080 | 0,018 | 0,022 |
| | 0,20 | 0,04 | 0,06 |
| Кадмий | 0,0010 | 0,0002 | 0,0003 |
| | 0,0020 | 0,0004 | 0,0006 |
| | 0,0040 | 0,0008 | 0,0011 |
| | 0,0080 | 0,0018 | 0,0022 |
| | 0,010 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,004 | 0,006 |
| | 0,040 | 0,008 | 0,011 |
| | 0,080 | 0,018 | 0,022 |
| | 0,10 | 0,02 | 0,03 |
| | 0,20 | 0,04 | 0,06 |
| | 0,30 | 0,07 | 0,08 |
| | 0,40 | 0,09 | 0,11 |
| Медь | 0,00050 | 0,00011 | 0,00014 |
| | 0,0010 | 0,0002 | 0,0003 |
| | 0,0020 | 0,0004 | 0,0006 |
| | 0,0040 | 0,0008 | 0,0011 |
| | 0,0080 | 0,0018 | 0,0022 |
| | 0,010 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,004 | 0,006 |
| | 0,040 | 0,009 | 0,011 |
| | 0,080 | 0,018 | 0,022 |
| | 0,10 | 0,02 | 0,03 |
| Олово | 0,00070 | 0,00015 | 0,00019 |
| | 0,0010 | 0,0002 | 0,0003 |
| | 0,0020 | 0,0004 | 0,0006 |
| | 0,0040 | 0,0008 | 0,0011 |
| | 0,0080 | 0,0018 | 0,0022 |
| | 0,010 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,004 | 0,006 |
| | 0,050 | 0,011 | 0,014 |
| Сурьма | 0,010 | 0,002 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,004 | 0,006 |
| | 0,040 | 0,009 | 0,011 |
| | 0,080 | 0,018 | 0,022 |
| | 0,10 | 0,02 | 0,03 |
| | 0,20 | 0,04 | 0,06 |
| | 0,40 | 0,09 | 0,11 |
| Свинец | 0,0020 | 0,0003 | 0,0004 |
| | 0,0030 | 0,0004 | 0,0006 |
| | 0,0040 | 0,0006 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,0011 | 0,0015 |
| | 0,010 | 0,001 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,003 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,006 | 0,008 |

*Продолжение табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | $d$ | $D$ |
|---|---|---|---|
| Свинец | 0,080 | 0,011 | 0,015 |
| | 0,10 | 0,01 | 0,02 |
| | 0,20 | 0,03 | 0,04 |
| | 0,30 | 0,03 | 0,04 |
| | 0,60 | 0,07 | 0,08 |
| | 1,00 | 0,11 | 0,14 |
| | 2,00 | 0,22 | 0,30 |
| | 3,00 | 0,33 | 0,42 |
| Алюминий | 0,0020 | 0,0006 | 0,0006 |
| | 0,0050 | 0,0014 | 0,0015 |
| | 0,010 | 0,003 | 0,003 |
| | 0,020 | 0,006 | 0,006 |

Абсолютные допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей примесей рассчитывают методом линейной интерполяции или по формулам:

$d = 0{,}22\,\overline{c}$, $D = 0{,}28\,\overline{\overline{c}}$ — для железа, меди, кадмия, олова, сурьмы;

$d = 0{,}14\,\overline{c}$, $D = 0{,}19\,\overline{\overline{c}}$ — для свинца в диапазоне массовых долей от 0,002 % до 0,2 %;

$d = 0{,}11\,\overline{c}$, $D = 0{,}14\,\overline{\overline{c}}$ — для свинца в диапазоне массовых долей от 0,3 % до 3,0 %;

$d = 0{,}28\,\overline{c}$, $D = 0{,}30\,\overline{\overline{c}}$ — для алюминия,

где $\overline{c}$ — среднее арифметическое результатов параллельных определений;

$\overline{\overline{c}}$ — среднее арифметическое результатов двух анализов.

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.2000. Подписано в печать 09.03.2000. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 129 экз. С 4696. Зак. 207.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

**Изменение № 4 ГОСТ 17261—77 Цинк. Спектральный метод анализа**

**Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 30 от 07.12.2006)**

**Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 5676**

**За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AZ, AM, BY, KZ, KG, MD, RU, TJ, TM, UZ, UA [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]**

**Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации***

Вводная часть. Исключить марки: ЦВ1, Ц1С, Ц2С, Ц3С; заменить значение алюминия: 0,002 на 0,001.

Пункт 1.1 (последний абзац), раздел 2 (пятый абзац) дополнить словами: «или других размеров, в зависимости от размеров применяемых стандартных образцов».

Пункт 1.1а, подпункты 1.1а.1, 1.1а.2 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 1.1а.3, 1.1а.4:

«1.1а. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 со следующими дополнениями.

1.1а.1. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение параллельных определений, полученных в условиях повторяемости (результаты получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени), если выполняется условие приемлемости по формуле

$$|X_1 - X_2| \le r, \qquad (1)$$

где $X_1$ и $X_2$ — результаты двух параллельных определений;

$r$ — значение предела повторяемости, нормированное в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$).

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2008—09—01.

*(Продолжение см. с. 58)*

Если расхождение результатов параллельных определений превышает значение $r$, нормированное в методике анализа, проводят еще два параллельных определения.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$(X_{max} - X_{min}) \leq CR_{0,95}(4), \qquad (2)$$

где $X_{max}$ и $X_{min}$ — максимальное и минимальное значения результатов четырех определений;

$CR_{0,95}(4)$ — критический диапазон.

Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ вычисляют по формуле

$$CR_{0,95}(4) = f(4) \cdot \sigma_r, \qquad (3)$$

где $f(4)$ — коэффициент критического диапазона для четырех определений ($f(4) = 3{,}6$);

$\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости.

Если диапазон результатов четырех определений ($X_{max} - X_{min}$) превышает $CR_{0,95}(4)$, за результат анализа принимают медиану результатов четырех определений: отбрасывают наименьший ($X_{min}$) и наибольший ($X_{max}$) результаты и вычисляют среднеарифметическое значение двух оставшихся результатов определений $\frac{X_2 + X_3}{2}$.

1.1а.2. Приемлемость результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (результаты получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования), оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \leq CD_{0,95}, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа массовой доли определяемого компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно;

$CD_{0,95}$ — значения критической разности.

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (5) — (7), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в обеих ла-

*(Продолжение см. с. 59)*

бораториях — (5); как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое значение результатов четырех определений во второй лаборатории — (6); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в обеих лабораториях — (7):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,5r^2}; \quad (5)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,63r^2}; \quad (6)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,75r^2}, \quad (7)$$

где $R$ — предел воспроизводимости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$);

$r$ — предел повторяемости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (8) и (9), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (8); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (9):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,60r^2}; \quad (8)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,73r^2}. \quad (9)$$

Значение критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формуле (10), когда результаты анализа рассчитаны как медиана в обеих лабораториях

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,70r^2}. \quad (10)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата анализа, выполненные двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднеарифметическое значение.

В противном случае выясняют причины наличия противоречий между результатами двух лабораторий (наличие систематической ошибки анализа в одной из лабораторий, различие между испытуемыми проба-

*(Продолжение см. с. 60)*

ми) и применяют необходимые корректирующие меры (совместный отбор и подготовка пробы, участие референтной лаборатории и др.) в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 (пп. 5.3.3, 5.3.4).

1.1а.3. Результаты анализа представляют числовым значением, которое должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение погрешности Δ, гарантируемой при применении метода анализа (далее — погрешность метода анализа), установленного настоящим стандартом.

1.1а.4. Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории приведен в приложении 1».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции:

«4.2. Параллельные определения получают на одной фотопластинке по двум спектрограммам каждое при фотографической регистрации спектра и из трех измерений каждое при фотоэлектрической регистрации.

Метрологические характеристики и нормативы методики анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Железо | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |

*(Продолжение см. с. 61)*

*Продолжение табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Кадмий | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |
| | 0,30 | 0,024 | 0,07 | 0,030 | 0,08 | 0,06 |
| | 0,40 | 0,032 | 0,09 | 0,040 | 0,11 | 0,08 |
| Медь | 0,00050 | 0,000040 | 0,00011 | 0,000050 | 0,00014 | 0,00010 |
| | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| Олово | 0,00070 | 0,000056 | 0,00015 | 0,000070 | 0,00020 | 0,00014 |
| | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |

*(Продолжение см. с. 62)*

*Продолжение табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Олово | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,050 | 0,0040 | 0,011 | 0,0050 | 0,014 | 0,010 |
| Сурьма | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |
| | 0,40 | 0,032 | 0,09 | 0,040 | 0,11 | 0,08 |
| Свинец | 0,0020 | 0,00010 | 0,0003 | 0,00014 | 0,0004 | 0,0003 |
| | 0,0030 | 0,00015 | 0,0004 | 0,00021 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00020 | 0,0006 | 0,00028 | 0,0008 | 0,0005 |
| | 0,0080 | 0,00040 | 0,0011 | 0,00056 | 0,0015 | 0,0010 |
| | 0,010 | 0,0005 | 0,001 | 0,0007 | 0,002 | 0,001 |
| | 0,020 | 0,0010 | 0,003 | 0,0014 | 0,004 | 0,003 |
| | 0,040 | 0,0020 | 0,006 | 0,0028 | 0,008 | 0,005 |
| | 0,080 | 0,0040 | 0,011 | 0,0056 | 0,015 | 0,010 |
| | 0,10 | 0,005 | 0,01 | 0,007 | 0,02 | 0,01 |
| | 0,20 | 0,010 | 0,03 | 0,014 | 0,04 | 0,03 |
| | 0,30 | 0,012 | 0,03 | 0,015 | 0,04 | 0,03 |
| | 0,60 | 0,024 | 0,07 | 0,030 | 0,08 | 0,06 |
| | 1,00 | 0,04 | 0,11 | 0,05 | 0,14 | 0,10 |
| | 2,00 | 0,08 | 0,22 | 0,10 | 0,28 | 0,20 |
| | 3,00 | 0,12 | 0,33 | 0,15 | 0,42 | 0,30 |

*(Продолжение см. с. 63)*

*Окончание табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Алюминий | 0,0010 | 0,00010 | 0,0003 | 0,00011 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00020 | 0,0006 | 0,00022 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0050 | 0,00050 | 0,0014 | 0,00055 | 0,0015 | 0,0011 |
| | 0,010 | 0,0010 | 0,003 | 0,0011 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0020 | 0,006 | 0,0022 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,030 | 0,0030 | 0,008 | 0,0033 | 0,009 | 0,006 |

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) для промежуточных массовых долей элементов рассчитывают методом линейной интерполяции или по формулам:

- для железа, меди, кадмия, олова, сурьмы

$$\sigma_r = 0,08\,\overline{X}; \quad (11)$$

$$\sigma_R = 0,10\,\overline{\overline{X}}; \quad (12)$$

$$r = 0,22\,\overline{X}; \quad (13)$$

$$R = 0,28\,\overline{\overline{X}}; \quad (14)$$

$$\Delta = 0,20\,\overline{\overline{X}}; \quad (15)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,0020 % до 0,20 % включительно

$$\sigma_r = 0,05\,\overline{X}; \quad (16)$$

$$\sigma_R = 0,07\,\overline{\overline{X}}; \quad (17)$$

$$r = 0,14\,\overline{X}; \quad (18)$$

*(Продолжение см. с. 64)*

$$R = 0{,}19\,\overline{\overline{X}}; \quad (19)$$

$$\Delta = 0{,}13\,\overline{\overline{X}}; \quad (20)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,20 % до 3,00 % включительно

$$\sigma_r = 0{,}04\,\overline{X}; \quad (21)$$

$$\sigma_R = 0{,}05\,\overline{\overline{X}}; \quad (22)$$

$$r = 0{,}11\,\overline{X}; \quad (23)$$

$$R = 0{,}14\,\overline{\overline{X}}; \quad (24)$$

$$\Delta = 0{,}10\,\overline{\overline{X}}; \quad (25)$$

- для алюминия

$$\sigma_r = 0{,}10\,\overline{X}; \quad (26)$$

$$\sigma_R = 0{,}11\,\overline{\overline{X}}; \quad (27)$$

$$r = 0{,}28\,\overline{X}; \quad (28)$$

$$R = 0{,}30\,\overline{\overline{X}}; \quad (29)$$

$$\Delta = 0{,}21\,\overline{\overline{X}}, \quad (30)$$

где $\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

$\sigma_R$ — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

$r$ — значение предела повторяемости;

$R$ — значение предела воспроизводимости;

$\Delta$ — границы погрешности;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение или медиана результатов определений;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов анализа».

Стандарт дополнить приложением — 1:

*(Продолжение см. с. 65)*

**«Приложение 1**
**(рекомендуемое)**

## Контроль точности и стабильности результатов анализа

### 1. Оперативный контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа цинка включает в себя контроль правильности, воспроизводимости, промежуточной прецизионности и повторяемости.

Периодичность проведения контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.).

При неудовлетворительных результатах контроля процедуру контроля точности анализа повторяют. При повторном получении отрицательных результатов выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

### 1.1. Оперативный контроль повторяемости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел повторяемости $r$ для результатов $n$ параллельных определений ($n = 2$) или критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ согласно 1.1а.1 настоящего стандарта.

Для контроля повторяемости сравнивают расхождения результатов параллельных определений, полученных при анализе пробы.

### 1.2. Оперативный контроль промежуточной прецизионности

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел промежуточной прецизионности $R_W$.

Для контроля промежуточной прецизионности сравнивают два результата анализа одной и той же пробы, полученные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных условиях (время, калибровка, оператор, оборудование, реактивы) в пределах лаборатории.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

*(Продолжение см. с. 66)*

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R_W , \qquad (1)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа пробы;

$R_W$ — значение предела промежуточной прецизионности.

Предел промежуточной прецизионности не превышает предела воспроизводимости $R$, нормированного в методике анализа, и оценивается лабораторией в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-3 или ГОСТ ИСО 5725-6.

### 1.3. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — критическая разность $CD_{0,95}$ согласно 1.1а.2 настоящего стандарта.

Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, выполненные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных лабораториях.

Контроль воспроизводимости проводят при возникновении спорных ситуаций:

- между двумя лабораториями;
- при проверке совместимости результатов определений, полученных при сравнительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

### 1.4. Оперативный контроль правильности

Контроль правильности проводят при помощи стандартных образцов состава цинка или по альтернативному (независимому) методу.

Норматив контроля — критическое значение $K$.

#### 1.4.1. Оперативный контроль правильности по стандартным образцам

Образцами для контроля являются стандартные образцы, разработанные согласно ГОСТ 8.315.

Одновременно с анализом проб, в соответствии с методами настоящего стандарта, проводят анализ стандартного образца состава цинка. Содержание определяемого элемента в стандартном образце и анализируемой пробе не должно отличаться более чем в два раза.

Результат анализа стандартного образца сравнивают с аттестованной характеристикой элемента в стандартном образце.

*(Продолжение см. с. 67)*

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X} - X_{ат}\right| \le K, \qquad (2)$$

где $\overline{X}$ — результат анализа определяемого элемента в стандартном образце, полученный из результатов $n$ единичных определений;

$X_{ат}$ — аттестованное значение элемента в стандартном образце;

$K$ — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right) + S_{(A)}^2}, \qquad (3)$$

где $\sigma_R$ — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

$\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

$n$ — число результатов единичных определений стандартного образца;

$S_{(A)}$ — оценка среднеквадратичного отклонения аттестованного значения стандартного образца.

**1.4.2. Оперативный контроль правильности по альтернативному (независимому) методу**

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Сравнивают результаты анализа одних и тех же проб, полученные по двум принципиально различающимся методам, включенным в настоящий стандарт, или по стандартизованному и какому-либо другому аттестованному методу, имеющему погрешность, не превышающую погрешность стандартизованного метода.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le K, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа, полученные по контролируемому и контрольному методам соответственно;

$K$ — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2S, \qquad (5)$$

где $S$ — оценка общего среднеквадратичного отклонения для контролируемого и контрольного методов

*(Продолжение см. с. 68)*

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \qquad (6)$$

где $S_1$ и $S_2$ — оценки среднеквадратичных отклонений контролируемого и контрольного методов соответственно:

$$S_1 = \sqrt{\sigma_{R_1}^2 - \sigma_{r_1}^2 \left(1 - \frac{1}{n_1}\right)}; \qquad (7)$$

$$S_2 = \sqrt{\sigma_{R_2}^2 - \sigma_{r_2}^2 \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)}, \qquad (8)$$

где $\sigma_{R_1}$ и $\sigma_{R_2}$ — среднеквадратичные отклонения воспроизводимости контролируемого и контрольного методов соответственно;

$\sigma_{r_1}$ и $\sigma_{r_2}$ — среднеквадратичные отклонения повторяемости контролируемого и контрольного методов соответственно;

$n_1$ и $n_2$ — число результатов единичных определений по контролируемому и контрольному методам соответственно.

**2. Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории**

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6 (разд. 6)».

(ИУС № 3 2008 г.)

**Изменение № 4 ГОСТ 17261—77 Цинк. Спектральный метод анализа**

**Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 30 от 07.12.2006)**

**Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 5676**

**За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AZ, AM, BY, KZ, KG, MD, RU, TJ, TM, UZ, UA [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]**

**Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации***

Вводная часть. Исключить марки: ЦВ1, Ц1С, Ц2С, Ц3С; заменить значение алюминия: 0,002 на 0,001.

Пункт 1.1 (последний абзац), раздел 2 (пятый абзац) дополнить словами: «или других размеров, в зависимости от размеров применяемых стандартных образцов».

Пункт 1.1а, подпункты 1.1а.1, 1.1а.2 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами — 1.1а.3, 1.1а.4:

«1.1а. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 со следующими дополнениями.

1.1а.1. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение параллельных определений, полученных в условиях повторяемости (результаты получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени), если выполняется условие приемлемости по формуле

$$|X_1 - X_2| \le r, \qquad (1)$$

где $X_1$ и $X_2$ — результаты двух параллельных определений;

$r$ — значение предела повторяемости, нормированное в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$).

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2008—09—01.

*(Продолжение см. с. 58)*

Если расхождение результатов параллельных определений превышает значение $r$, нормированное в методике анализа, проводят еще два параллельных определения.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$(X_{max} - X_{min}) \leq CR_{0,95}(4), \qquad (2)$$

где $X_{max}$ и $X_{min}$ — максимальное и минимальное значения результатов четырех определений;

$CR_{0,95}(4)$ — критический диапазон.

Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ вычисляют по формуле

$$CR_{0,95}(4) = f(4) \cdot \sigma_r, \qquad (3)$$

где $f(4)$ — коэффициент критического диапазона для четырех определений ($f(4) = 3{,}6$);

$\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости.

Если диапазон результатов четырех определений ($X_{max} - X_{min}$) превышает $CR_{0,95}(4)$, за результат анализа принимают медиану результатов четырех определений: отбрасывают наименьший ($X_{min}$) и наибольший ($X_{max}$) результаты и вычисляют среднеарифметическое значение двух оставшихся результатов определений $\frac{X_2 + X_3}{2}$.

1.1а.2. Приемлемость результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (результаты получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования), оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \leq CD_{0,95}, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа массовой доли определяемого компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно;

$CD_{0,95}$ — значения критической разности.

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (5) — (7), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в обеих ла-

*(Продолжение см. с. 59)*

бораториях — (5); как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое значение результатов четырех определений во второй лаборатории — (6); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в обеих лабораториях — (7):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,5r^2}; \quad (5)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,63r^2}; \quad (6)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,75r^2}, \quad (7)$$

где $R$ — предел воспроизводимости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$);

$r$ — предел повторяемости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (8) и (9), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (8); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (9):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,60r^2}; \quad (8)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,73r^2}. \quad (9)$$

Значение критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формуле (10), когда результаты анализа рассчитаны как медиана в обеих лабораториях

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,70r^2}. \quad (10)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата анализа, выполненные двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднеарифметическое значение.

В противном случае выясняют причины наличия противоречий между результатами двух лабораторий (наличие систематической ошибки анализа в одной из лабораторий, различие между испытуемыми проба-

*(Продолжение см. с. 60)*

ми) и применяют необходимые корректирующие меры (совместный отбор и подготовка пробы, участие референтной лаборатории и др.) в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 (пп. 5.3.3, 5.3.4).

1.1а.3. Результаты анализа представляют числовым значением, которое должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение погрешности Δ, гарантируемой при применении метода анализа (далее — погрешность метода анализа), установленного настоящим стандартом.

1.1а.4. Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории приведен в приложении 1».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции:

«4.2. Параллельные определения получают на одной фотопластинке по двум спектрограммам каждое при фотографической регистрации спектра и из трех измерений каждое при фотоэлектрической регистрации.

Метрологические характеристики и нормативы методики анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Железо | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |

*(Продолжение см. с. 61)*

*Продолжение табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Кадмий | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |
| | 0,30 | 0,024 | 0,07 | 0,030 | 0,08 | 0,06 |
| | 0,40 | 0,032 | 0,09 | 0,040 | 0,11 | 0,08 |
| Медь | 0,00050 | 0,000040 | 0,00011 | 0,000050 | 0,00014 | 0,00010 |
| | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |
| | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| Олово | 0,00070 | 0,000056 | 0,00015 | 0,000070 | 0,00020 | 0,00014 |
| | 0,0010 | 0,00008 | 0,0002 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00016 | 0,0004 | 0,00020 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00032 | 0,0009 | 0,00040 | 0,0011 | 0,0008 |

*(Продолжение см. с. 62)*

*Продолжение табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Олово | 0,0080 | 0,00064 | 0,0018 | 0,00080 | 0,0022 | 0,0016 |
| | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,050 | 0,0040 | 0,011 | 0,0050 | 0,014 | 0,010 |
| Сурьма | 0,010 | 0,0008 | 0,002 | 0,0010 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0016 | 0,004 | 0,0020 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,040 | 0,0032 | 0,009 | 0,0040 | 0,011 | 0,008 |
| | 0,080 | 0,0064 | 0,018 | 0,0080 | 0,022 | 0,016 |
| | 0,10 | 0,008 | 0,02 | 0,010 | 0,03 | 0,02 |
| | 0,20 | 0,016 | 0,04 | 0,020 | 0,06 | 0,04 |
| | 0,40 | 0,032 | 0,09 | 0,040 | 0,11 | 0,08 |
| Свинец | 0,0020 | 0,00010 | 0,0003 | 0,00014 | 0,0004 | 0,0003 |
| | 0,0030 | 0,00015 | 0,0004 | 0,00021 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0040 | 0,00020 | 0,0006 | 0,00028 | 0,0008 | 0,0005 |
| | 0,0080 | 0,00040 | 0,0011 | 0,00056 | 0,0015 | 0,0010 |
| | 0,010 | 0,0005 | 0,001 | 0,0007 | 0,002 | 0,001 |
| | 0,020 | 0,0010 | 0,003 | 0,0014 | 0,004 | 0,003 |
| | 0,040 | 0,0020 | 0,006 | 0,0028 | 0,008 | 0,005 |
| | 0,080 | 0,0040 | 0,011 | 0,0056 | 0,015 | 0,010 |
| | 0,10 | 0,005 | 0,01 | 0,007 | 0,02 | 0,01 |
| | 0,20 | 0,010 | 0,03 | 0,014 | 0,04 | 0,03 |
| | 0,30 | 0,012 | 0,03 | 0,015 | 0,04 | 0,03 |
| | 0,60 | 0,024 | 0,07 | 0,030 | 0,08 | 0,06 |
| | 1,00 | 0,04 | 0,11 | 0,05 | 0,14 | 0,10 |
| | 2,00 | 0,08 | 0,22 | 0,10 | 0,28 | 0,20 |
| | 3,00 | 0,12 | 0,33 | 0,15 | 0,42 | 0,30 |

*(Продолжение см. с. 63)*

*Окончание табл. 2*

В процентах

| Определяемый элемент | Массовая доля элемента | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ | Предел повторяемости при $n = 2$ $r$ | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ | Предел воспроизводимости при $m = 2$ $R$ | Границы погрешности $\pm\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Алюминий | 0,0010 | 0,00010 | 0,0003 | 0,00011 | 0,0003 | 0,0002 |
| | 0,0020 | 0,00020 | 0,0006 | 0,00022 | 0,0006 | 0,0004 |
| | 0,0050 | 0,00050 | 0,0014 | 0,00055 | 0,0015 | 0,0011 |
| | 0,010 | 0,0010 | 0,003 | 0,0011 | 0,003 | 0,002 |
| | 0,020 | 0,0020 | 0,006 | 0,0022 | 0,006 | 0,004 |
| | 0,030 | 0,0030 | 0,008 | 0,0033 | 0,009 | 0,006 |

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) для промежуточных массовых долей элементов рассчитывают методом линейной интерполяции или по формулам:

- для железа, меди, кадмия, олова, сурьмы

$$\sigma_r = 0,08\,\overline{X}; \quad (11)$$

$$\sigma_R = 0,10\,\overline{\overline{X}}; \quad (12)$$

$$r = 0,22\,\overline{X}; \quad (13)$$

$$R = 0,28\,\overline{\overline{X}}; \quad (14)$$

$$\Delta = 0,20\,\overline{\overline{X}}; \quad (15)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,0020 % до 0,20 % включительно

$$\sigma_r = 0,05\,\overline{X}; \quad (16)$$

$$\sigma_R = 0,07\,\overline{\overline{X}}; \quad (17)$$

$$r = 0,14\,\overline{X}; \quad (18)$$

*(Продолжение см. с. 64)*

$$R = 0{,}19\,\overline{\overline{X}}; \quad (19)$$

$$\Delta = 0{,}13\,\overline{\overline{X}}; \quad (20)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,20 % до 3,00 % включительно

$$\sigma_r = 0{,}04\,\overline{X}; \quad (21)$$

$$\sigma_R = 0{,}05\,\overline{\overline{X}}; \quad (22)$$

$$r = 0{,}11\,\overline{X}; \quad (23)$$

$$R = 0{,}14\,\overline{\overline{X}}; \quad (24)$$

$$\Delta = 0{,}10\,\overline{\overline{X}}; \quad (25)$$

- для алюминия

$$\sigma_r = 0{,}10\,\overline{X}; \quad (26)$$

$$\sigma_R = 0{,}11\,\overline{\overline{X}}; \quad (27)$$

$$r = 0{,}28\,\overline{X}; \quad (28)$$

$$R = 0{,}30\,\overline{\overline{X}}; \quad (29)$$

$$\Delta = 0{,}21\,\overline{\overline{X}}, \quad (30)$$

где $\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

$\sigma_R$ — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

$r$ — значение предела повторяемости;

$R$ — значение предела воспроизводимости;

$\Delta$ — границы погрешности;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение или медиана результатов определений;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов анализа».

Стандарт дополнить приложением — 1:

*(Продолжение см. с. 65)*

**«Приложение 1**
**(рекомендуемое)**

## Контроль точности и стабильности результатов анализа

### 1. Оперативный контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа цинка включает в себя контроль правильности, воспроизводимости, промежуточной прецизионности и повторяемости.

Периодичность проведения контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.).

При неудовлетворительных результатах контроля процедуру контроля точности анализа повторяют. При повторном получении отрицательных результатов выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

### 1.1. Оперативный контроль повторяемости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел повторяемости $r$ для результатов $n$ параллельных определений ($n = 2$) или критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ согласно 1.1а.1 настоящего стандарта.

Для контроля повторяемости сравнивают расхождения результатов параллельных определений, полученных при анализе пробы.

### 1.2. Оперативный контроль промежуточной прецизионности

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел промежуточной прецизионности $R_W$.

Для контроля промежуточной прецизионности сравнивают два результата анализа одной и той же пробы, полученные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных условиях (время, калибровка, оператор, оборудование, реактивы) в пределах лаборатории.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

*(Продолжение см. с. 66)*

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R_W , \qquad (1)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа пробы;

$R_W$ — значение предела промежуточной прецизионности.

Предел промежуточной прецизионности не превышает предела воспроизводимости $R$, нормированного в методике анализа, и оценивается лабораторией в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-3 или ГОСТ ИСО 5725-6.

### 1.3. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — критическая разность $CD_{0,95}$ согласно 1.1а.2 настоящего стандарта.

Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, выполненные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных лабораториях.

Контроль воспроизводимости проводят при возникновении спорных ситуаций:

- между двумя лабораториями;
- при проверке совместимости результатов определений, полученных при сравнительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

### 1.4. Оперативный контроль правильности

Контроль правильности проводят при помощи стандартных образцов состава цинка или по альтернативному (независимому) методу.

Норматив контроля — критическое значение $K$.

#### 1.4.1. Оперативный контроль правильности по стандартным образцам

Образцами для контроля являются стандартные образцы, разработанные согласно ГОСТ 8.315.

Одновременно с анализом проб, в соответствии с методами настоящего стандарта, проводят анализ стандартного образца состава цинка. Содержание определяемого элемента в стандартном образце и анализируемой пробе не должно отличаться более чем в два раза.

Результат анализа стандартного образца сравнивают с аттестованной характеристикой элемента в стандартном образце.

*(Продолжение см. с. 67)*

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X} - X_{ат}\right| \le K, \qquad (2)$$

где $\overline{X}$ — результат анализа определяемого элемента в стандартном образце, полученный из результатов $n$ единичных определений;

$X_{ат}$ — аттестованное значение элемента в стандартном образце;

$K$ — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right) + S_{(A)}^2}, \qquad (3)$$

где $\sigma_R$ — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

$\sigma_r$ — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

$n$ — число результатов единичных определений стандартного образца;

$S_{(A)}$ — оценка среднеквадратичного отклонения аттестованного значения стандартного образца.

**1.4.2. Оперативный контроль правильности по альтернативному (независимому) методу**

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Сравнивают результаты анализа одних и тех же проб, полученные по двум принципиально различающимся методам, включенным в настоящий стандарт, или по стандартизованному и какому-либо другому аттестованному методу, имеющему погрешность, не превышающую погрешность стандартизованного метода.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le K, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа, полученные по контролируемому и контрольному методам соответственно;

$K$ — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2S, \qquad (5)$$

где $S$ — оценка общего среднеквадратичного отклонения для контролируемого и контрольного методов

*(Продолжение см. с. 68)*

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \qquad (6)$$

где $S_1$ и $S_2$ — оценки среднеквадратичных отклонений контролируемого и контрольного методов соответственно:

$$S_1 = \sqrt{\sigma_{R_1}^2 - \sigma_{r_1}^2 \left(1 - \frac{1}{n_1}\right)}; \qquad (7)$$

$$S_2 = \sqrt{\sigma_{R_2}^2 - \sigma_{r_2}^2 \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)}, \qquad (8)$$

где $\sigma_{R_1}$ и $\sigma_{R_2}$ — среднеквадратичные отклонения воспроизводимости контролируемого и контрольного методов соответственно;

$\sigma_{r_1}$ и $\sigma_{r_2}$ — среднеквадратичные отклонения повторяемости контролируемого и контрольного методов соответственно;

$n_1$ и $n_2$ — число результатов единичных определений по контролируемому и контрольному методам соответственно.

**2. Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории**

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6 (разд. 6)».

(ИУС № 3 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru