ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53659— 2009

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Определение содержания марганца. Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени

Издание официальное

Б33—2009/113

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 378 «Руды железные, марганцевые и хромовые»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1024-ст от 15 декабря 2009 г.

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 9682-1:1991 «Руды железные. Определение содержания марганца. Часть 1. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени (ISO 9682-1:1991 «Iron ores — Determination of manganese content — Part 1: Flame atomic absorption spectrometric method»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Определение содержания марганца. Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Determination of manganese content. Flame atomic absorption method

Дата введения — 2010—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения марганца при массовой доле от 0,02 % до 10 % в пересчете на оксид марганца (II).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов

ГОСТ 12.1.004—91Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.049—80 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.3.002—75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83; ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 13610—79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 15054—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги

ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 23581.0—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 52361 и ГОСТ Р 8.563, а применительно к контролю точности по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

4 Общие требования

- к электробезопасности — по ГОСТ 12.1.019;
- к оборудованию производственному (общие требования) — по ГОСТ 12.2.003;
- к воздуху рабочей зоны — по ГОСТ 12.1.005;
- к оборудованию производственному (эргономические требования) — по ГОСТ 12.2.049;
- к производственным процессам — по ГОСТ 12.3.002;
- к пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- к вентиляционным системам — по ГОСТ 12.4.021.

5 Сущность метода

Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени основан на измерении резонансного поглощения света от источника свободными атомами марганца на длине волны 279,5 нм при распылении анализируемых растворов и растворов сравнения в пламя воздух — ацетилен или оксид азота (I) — ацетилен. Пробу переводят в раствор обработкой смесью кислот или сплавлением.

6 Оборудование, реактивы, растворы и требования к ним

Для проведения анализа применяют:

- электроплиты, обеспечивающие температуру нагрева до 250 °С;
- дистилляторы, обеспечивающие получение качества дистиллированной воды по ГОСТ 6709;
- печь электрическую муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру не менее 1000 °С;
- шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру не менее (100 ± 5) °С;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104 [высокого (II) класса точности] или другого типа, обеспечивающие погрешность взвешивания не более ± 0,2 мг;
- атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором, снабженный лампой с полым катодом для определения марганца;
- стаканы лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 400, 1000 $см^3$;
- колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 100 $см^3$;
- колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 250, 500, 1000 $см^3$;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 50, 100, 500 $см^3$;
- пипетки по ГОСТ 29169 вместимостью 1, 5, 10, 25 $см^3$;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1и 10 $см^3$;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563;
- тигельные щипцы с наконечниками из платины по ГОСТ 6563;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1 и 1:50;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и 1:4;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- калия перманганат по ГОСТ 20490 (см. 7.2);
- калий азотнокислый по ГОСТ 4217;
- натрия карбонат по ГОСТ 83;
- натрия тетраборат 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборат натрия нагревают постепенно до температуры от 350 °С до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5 ч;
- смесь для сплавления (тщательно перемешивают измельченные безводные тетраборат и карбонат натрия в массовом соотношении 1:2). Смесь хранят в закрытой банке;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 (96 % — 98 % железа) или другой железный порошок с массовой долей марганца не более 0,01 %;
- марганец металлический по ГОСТ 6008 марки не ниже 997;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- воздух сжатый;
- оксид азота (I) газообразный в баллонах;
- ацетон по ГОСТ 2603;
- фильтры обеззоленные по [1], средней плотности.

Примечания

1 Применяемые средства измерений должны быть поверены; испытательное оборудование — аттестовано.

2 Допускается применение других средств измерений, оборудования, материалов и реактивов, обеспечивающих проведение анализа с установленной погрешностью.

7 Подготовка к проведению анализа

7.1 Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 15054.

7.2 Приготовление стандартных растворов

Раствор А готовят одним из приведенных способов:

Способ 1: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$ и обрабатывают смесью 50 $см^3$ воды и 5 $см^3$ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Раствор сливают, металл промывают шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при температуре (100 ± 5) °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,3873 г

растворяют в 25 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Способ 2: 1,1140 г перекристаллизованного перманганата калия помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, добавляют 10—12 $см^3$ воды, 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты, приливают 20 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Остаток охлаждают, стенки стакана ополаскивают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 $см^3$ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора А соответствует 1 мг оксида марганца (II).

Раствор Б: 10 $см^3$ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора Б соответствует 0,1 мг оксида марганца (II).

Допускается использование аттестованных смесей.

Примечание — Допускается использование аттестованных смесей, приготовленных из ГСО состава растворов ионов марганца (II), например из ГСО 7266—96, ГСО 7443—98 (комплект 8к), ГСО 7875—2000(НК-ЭК), ГСО 8056—94/805894 (комплект № 10К).

7.3 Приготовление фоновых растворов

12 г карбонильного железа или другого железного порошка с массовой долей марганца не более 0,01 % помещают в стакан вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты при нагревании, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям, до прекращения вспенивания. Полученный раствор охлаждают и добавляют еще 400 $см^3$ соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют 48 г карбоната натрия и 24 г тетрабората натрия (при разложении пробы сплавлением) или 32 г карбоната натрия и 16 г тетрабората натрия (при кислотном разложении пробы), предварительно растворенных в воде. Для удаления углекислого газа раствор кипятят, затем охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают.

8 Проведение анализа

8.1 Кислотное разложение

Навеску воздушно-сухой пробы массой 0,500 г помещают в стакан вместимостью 150 — 250 $см^3$, смачивают водой, приливают 20 $см^3$ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и медленно нагревают до разложения материала. Затем в стакан добавляют 1 $см^3$ азотной кислоты, 0,2 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревать еще в течение 15 мин, затем снимают стекло и выпаривают досуха. Стакан охлаждают, приливают 20 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, 30 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Стакан охлаждают, фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски хлорида железа (III). Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают. К остатку прибавляют 1,2 г смеси, для сплавления нагревают в электрической муфельной печи до 1000 °С (или ставят в горячую печь) и сплавляют при температуре от 1000 °С до 1100 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель извлекают из печи и, осторожно поворачивая его, равномерно распределяют охлаждающийся плав по стенкам тигля. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают его водой.

8.2 Щелочное сплавление

В платиновый тигель помещают 1,8 г смеси для сплавления, затем в навеску пробы массой 0,500 г добавляют от 0,01 до 0,03 г калия азотнокислого и перемешивают. Тигель нагревают в электрической муфельной печи до 1000 °С (или ставят в горячую печь) и сплавляют при температуре от 1000 °С до 1100 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—250 $см^3$, приливают 50 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают его водой.

При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) более 1 % во избежание порчи платины для выщелачивания плава заливают тигель в стакане 80—100 см^3 кипящей воды, при перемешивании нагревают. После полного распадения плава при энергичном перемешивании добавляют 10 см^3 соляной кислоты, затем тигель извлекают из стакана, ополаскивают водой.

8.3 При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) до 1,5 % раствор, полученный по п. 8.1 или 8.2, выпаривают примерно до 70 см^3, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) более 1,5 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят водой до метки и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют через фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвоту полученного раствора в соответствии с таблицей 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают соответствующий способу разложения фоновый раствор, доводят водой до метки и перемешивают.

Таблица 1 — Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II), %	Аликвота раствора, см^3	Масса марганца в пересчете на оксид марганца (II), в аликвоте раствора, мг	Объем фонового раствора, см^3
От 0,02 до 0,20 включ.	Весь раствор	От 0,1 до 1,0	—
Св. 0,2 » 2,0 »	10	» 0,1 » 1	22,5
» 2 » 5 »	10	» 0,4 » 1	24,0
» 5 » 10 »	5	» 0,5 » 1	24,5

8.4 Для внесения поправки на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят холостой опыт. Аликвоты раствора холостого опыта и анализируемой пробы должны быть равны.

8.5 Градуировочные растворы готовят, отбирая в семь мерных колб вместимостью 100 см^3 соответственно 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 стандартного раствора марганца Б и по 25 см^3 фонового раствора. В колбы добавляют воду до метки и перемешивают. Концентрация марганца в растворах соответствует массам 0; 1,0; 2,0; 4.0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг оксида марганца (II) в 1 см^3.

8.6 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным на массовую долю оксида марганца (II) в соответствии с ГОСТ 8.315, близких по химическому составу к анализируемым пробам, проводя их через весь ход анализа (см. 8.1—8.3), например ГСО 922-93п (Р5а), ГСО 1132-85п (Р3), ГСО 685-83п (Р6), ГСО 281-83п(Р7).

Примечания

1 Поскольку диапазон пропорциональности величины абсорбции массовой концентрации марганца в растворе зависит от чувствительности применяемых приборов, предлагаемые массы марганца в анализируемых растворах (см. 8.3) и в градуировочных растворах (см. 8.5) следует считать рекомендуемыми.

2 Концентрацию стандартных и градуировочных растворов можно выражать как массу марганца в 1 см^3, а пересчет на оксид марганца (II) проводить непосредственно при вычислении результатов анализа.

8.7 Растворы проб и холостого опыта, а также градуировочные растворы, приготовленные согласно таблице 1, распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя или в пламя оксид азота (I)-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм. Условия измерения и режим («поглощение», «концентрация» или способ ограничивающих растворов) подбирают в соответствии с используемым прибором. При любом режиме измерений в ходе установления зависимости аналитического сигнала от концентрации необходимо учитывать величину абсорбции градуировочного раствора, не содержащего оксида марганца (II), а в ходе фотометрирования проб — величину абсорбции холостого опыта.

9 Обработка результатов

9.1 Массовую долю марганца в пересчете на оксид марганца (II), в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2)VV_1K}{mV_2 10^6} 100, \quad (1)$$

где C_1 — найденная по градуировочному графику массовая концентрация марганца в пересчете на оксид марганца (II), мкг/см^3;

C_2 — найденная по градуировочному графику массовая концентрация марганца в пересчете на оксид марганца (II) для раствора холостого опыта, мкг/см^3;

V — общий объем пробы, см^3;

V_1 — объем фотометрируемого раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г;

10^6 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы;

K — коэффициент пересчета массовой доли марганца на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 23581.0).

9.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов 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 они удовлетворяют нормативам контроля качества результатов и метрологическим характеристикам, приведенным в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Значения нормативов контроля качества результатов анализа

В процентах

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II)	Предел повторяемости r	Критический диапазон $CR_{0,95(4)}$, при $P = 0,95$	Предел воспроизводимости R, при $P = 0,95$	Норматив контроля процедуры выполнения измерений $K_п$, при $P = 0,95$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$, при $P = 0,95$
Св. 0,02 до 0,05 включ.	0,007	0,009	0,010	0,005	0,009
» 0,05 » 0,10 »	0,011	0,014	0,016	0,008	0,013
» 0,10 » 0,20 »	0,017	0,022	0,024	0,012	0,020
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04
» 0,50 » 1,0 »	0,05	0,06	0,07	0,03	0,06
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,09	0,10	0,05	0,08
» 2,0 » 5,0 »	0,12	0,16	0,18	0,09	0,15
» 5,0 » 10,0 »	0,19	0,25	0,27	0,13	0,23

Таблица 3 — Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности методики

В процентах

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II)	Показатель точности, предел допускаемой погрешности ± Δ, при $P = 0,95$	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель повторяемости σ_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$
Св. 0,020 до 0,050 включ.	0,007	0,0037	0,0028	0,0031
» 0,05 » 0,10 »	0,011	0,0056	0,0039	0,0047
» 0,10 » 0,20 »	0,017	0,0086	0,0060	0,0072
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,015	0,011	0,013
» 0,50 » 1,0 »	0,05	0,024	0,017	0,020
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,036	0,025	0,030
» 2,0 » 5,0 »	0, 13	0,064	0,045	0,054
» 5,0 » 10,0 »	0,19	0,098	0,069	0,082

Процедуру проверки приемлемости результатов анализа проводят, руководствуясь рекомендациями [2].

Результаты признают удовлетворительными, если соблюдается условие

$$|X_1 - X_2| \le r, \qquad (2)$$

где X_1 и X_2 — результаты параллельных определений;

r — значение предела повторяемости (см. таблицу 2).

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

За результат анализа в этом случае принимают среднеарифметическое результатов четырех определений, если выполняется условие:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(4)}, \quad (3)$$

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

$CR_{0,95(4)}$ — критический диапазон для числа определений n, равного 4, который приведен в таблице 2.

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 двух оставшихся результатов определений $\frac{X_2 + X_3}{2}$.

9.3 Результаты анализа представляют числовым значением, которое должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение показателя точности, предела допускаемой погрешности Δ при $P = 0,95$, гарантируемого при применении метода анализа, установленного настоящим стандартом (см. таблицу 3).

10 Точность

10.1 Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности (оцененные в соответствии с рекомендациями [3]), а также значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля результатов анализа в зависимости от массовой доли определяемого элемента приведены в таблицах 2 и 3.

10.2 Контроль точности и стабильности результатов выполняют в соответствии с приложением А.

Приложение А
(рекомендуемое)

Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории

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

Объем и периодичность проведения отдельных видов контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента, характера и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.), руководствуясь рекомендациями [4], [5] и [6].

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

А.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 $CR_{0,95\,(4)}$ (см. таблицу 2).

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

А.2 Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (см. таблицу 2).

Для контроля внутрилабораторной 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

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R_л, \qquad (А.1)$$

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

$R_л$ — значение предела внутрилабораторной прецизионности.

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

А.3 Оперативный контроль правильности

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

Норматив контроля процедуры выполнения измерений $K_П$ приведен в таблице 2.

А.3.1 Оперативный контроль правильности по стандартным образцам

Образцами для контроля являются стандартные образцы, разработанные согласно ГОСТ 8.315, близкие по составу к анализируемым пробам настолько, чтобы изменения методики не требовалось, и, по возможности, близкие к пробам по массовой доле определяемого элемента.

Анализ стандартного образца состава железной руды или концентрата проводят одновременно с анализом проб в соответствии с настоящим стандартом.

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

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\overline{X} - \overline{X}_{ат}| \le K_П, \qquad (А.2)$$

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

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

$K_П$ — норматив контроля процедуры выполнения измерений (см. таблицу 2).

А.3.2 Оперативный контроль правильности по альтернативному (независимому) методу

Результаты анализа одних и тех же проб, полученные по двум принципиально различающимся стандартизованным методам или по какому-либо другому аттестованному методу, имеющему погрешность, не превышающую погрешность стандартизованного метода, сравнивают.

Норматив контроля рассчитывают в соответствии с рекомендациями [4].

А.4 Оперативный контроль воспроизводимости

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).

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — критическая разность $CD_{0,95}$ согласно настоящему стандарту.

Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, выполненные одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, разными операторами, с использованием различного оборудования в соответствии с настоящим стандартом, в разных лабораториях.

Приемлемость результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| < CD_{0,95}, \quad (A.3)$$

где X_1 и X_2 — результаты определения массовой доли компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно.

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (А.4) — (А.6) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в обеих лабораториях — по формуле (А.4); как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое результатов четырех определений во второй лаборатории — по формуле (А.5), как среднеарифметическое результатов четырех определений в обеих лабораториях — по формуле (А.6):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,5r^2}; \quad (A.4)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,63r^2}; \quad (A.5)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,75r^2}, \quad (A.6)$$

где R — предел воспроизводимости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности P = = 0,95) (см. таблицу 2);

r — предел повторяемости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности P = 0,95) (см. таблицу 2).

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (А.7) и (А.8) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (А.7); как среднеарифметическое результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (А.8):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,60r^2}; \quad (A.7)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,73r^2}. \quad (A.8)$$

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формуле (А.9), когда результаты анализа рассчитаны как медиана в обеих лабораториях.

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0,70r^2}. \quad (A.9)$$

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

В противном случае выясняют причины наличия противоречий между результатами двух лабораторий (наличие систематической ошибки анализа в одной из лабораторий, различие между испытуемыми пробами) и применяют необходимые корректирующие меры (совместный отбор и подготовка пробы, участие референтной лаборатории и др.) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункты 5.3.3 и 5.3.4).

А.5 Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории разрешается проводить по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или по рекомендациям [4], [5] и [6].

Библиография

[1] ТУ 2642-001-13927158—2003	Фильтры обеззоленные (белая лента, синяя лента)
[2] Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[3] Рекомендация МИ 2336—2002	Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
[4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[5] Рекомендация МИ 2335—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[6] ОСТ 41-08-214—2004	Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа

УДК 622.341.1:546.712—31.06:006.354 ОКС 73.060.10 А39

Ключевые слова: железные руды, железорудные концентраты, железорудные агломераты, железорудные окатыши, марганец, испытание

Редактор *Н.О. Грач*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 10.03.2010. Подписано в печать 30.03.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 105 экз. Зак. 237.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru »@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru