МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33206— 2020

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Измерение массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 августа 2020 г. № 132-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 октября 2020 г. № 729-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33206—2020 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июня 2021 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 33206—2014

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2020

В Российской Федерации 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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 3
5 Точность (правильность и прецизионность) метода . . . 3
6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы . . . 5
7 Подготовка к выполнению измерений . . . 6
7.1 Приготовление растворов известной концентрации . . . 6
7.2 Требования к маркировке и условиям хранения растворов . . . 8
7.3 Приготовление градуировочных растворов . . . 8
8 Выполнение измерений . . . 9
8.1 Отбор и подготовка проб . . . 9
8.2 Подготовка прибора к выполнению измерений . . . 10
8.3 Построение градуировочной характеристики . . . 11
8.4 Выполнение измерений . . . 11
9 Обработка результатов измерений . . . 11
10 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории . . . 12
11 Оформление результатов измерений . . . 13
Библиография . . . 14

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Измерение массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Copper and complex ores, and products of their processing. Atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma method of measurement of copper, zinc, lead, bismuth, cadmium, arsenic, antimony weight fraction

Дата введения — 2021—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на медесодержащие и полиметаллические руды и продукты их переработки.

Настоящий стандарт устанавливает атомно-эмиссионный метод (с индуктивно связанной плазмой) измерений массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы.

1.2 Диапазоны измерений массовых долей компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазон измерений массовых долей компонентов

В процентах

Компонент	Диапазон массовой доли компонента	Компонент	Диапазон массовой доли компонента
Медь	От 0,010 до 10,00 включ.	Кадмий	От 0,010 до 0,50 включ.
Цинк	От 0,010 до 15,00 включ.	Мышьяк	От 0,010 до 5,00 включ.
Свинец	От 0,010 до 15,00 включ.	Сурьма	От 0,0010 до 5,00 включ.
Висмут	От 0,005 до 0,50 включ.	—	—

1.3 Настоящий стандарт применим для определения массовой доли компонентов в анализируемых растворах как с использованием, так и без использования внутреннего стандарта.

1.4 Общие требования к методике измерений, требованиям безопасности, контролю точности результатов измерений — в соответствии с ГОСТ 32221.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010[1)] Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

[1)] В Российской Федерации также действует ГОСТ Р 8.563—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Издание официальное

ГОСТ 859 Медь. Марки

ГОСТ 1089 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1467 Кадмий. Технические условия

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

ГОСТ 1973 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3778 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4201 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5962 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10928 Висмут. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 22860 Кадмий высокой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24104[1)] Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

ГОСТ 32221 Концентраты медные. Методы анализа

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ ИСО 5725-1[2)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6—2003[3)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

СТ СЭВ 543 Числа. Правила записи и округления

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru азателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающий эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 8.010, ГОСТ ИСО 5725-1 и [1].

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов результатов измерений. Часть 6. Использование значение точности на практике».

4 Сущность метода

Метод анализа основан на возбуждении атомов пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности аналитической линии определяемого компонента при распылении раствора пробы в плазму.

Пробу предварительно переводят в раствор растворением в кислотах.

Связь интенсивности линии с концентрацией компонента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

Для учета возможных матричных влияний измерения проводят с использованием внутреннего стандарта.

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

5.1 Точность измерений массовой доли компонентов соответствует характеристикам, приведенным в таблице 2 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли компонентов при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений массовой доли компонента	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
			Повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
Медь	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,005	0,007
	Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,03	0,03	0,04
	Св. 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,04	0,07
	Св. 0,40 до 1,00 включ.	0,05	0,05	0,08
	Св. 1,00 до 1,20 включ.	0,06	0,06	0,09
	Св. 1,20 до 1,60 включ.	0,07	0,07	0,12
	Св. 1,60 до 2,50 включ.	0,09	0,09	0,14
	Св. 2,50 до 3,50 включ.	0,10	0,10	0,17
	Св. 3,50 до 5,00 включ.	0,11	0,12	0,19
	Св. 5,00 до 7,00 включ.	0,13	0,13	0,21
	Св. 7,00 до 10,00 включ.	0,14	0,15	0,24
Цинк	От 0,010 до 0,020 включ.	0,006	0,005	0,008
	Св. 0,020 до 0,040 включ.	0,010	0,010	0,015
	Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,027	0,025	0,038
	Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,04	0,03	0,06
	Св. 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,04	0,06
	Св. 0,40 до 1,00 включ.	0,08	0,08	0,12
	Св. 1,00 до 3,00 включ.	0,17	0,16	0,24
	Св. 3,00 до 6,00 включ.	0,21	0,20	0,30
	Св. 6,00 до 15,00 включ.	0,42	0,40	0,58
Свинец	От 0,010 до 0,020 включ.	0,006	0,005	0,008
	Св. 0,020 до 0,040 включ.	0,011	0,010	0,015

Окончание таблицы 2

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений массовой доли компонента	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
			Повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
Свинец	Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,027	0,025	0,038
	Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,04	0,03	0,06
	Св. 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,04	0,06
	Св. 0,40 до 1,00 включ.	0,10	0,10	0,15
	Св. 1,00 до 3,00 включ.	0,15	0,14	0,21
	Св. 3,00 до 6,00 включ.	0,17	0,16	0,24
	Св. 6,00 до 15,00 включ.	0,32	0,31	0,44
Висмут	От 0,0050 до 0,0100 включ.	0,0020	0,0020	0,0030
	Св. 0,010 до 0,030 включ.	0,006	0,005	0,008
	Св. 0,030 до 0,050 включ.	0,010	0,010	0,014
	Св. 0,050 до 0,100 включ.	0,016	0,015	0,022
	Св. 0,10 до 0,50 включ.	0,05	0,05	0,07
Кадмий	От 0,010 до 0,040 включ.	0,006	0,005	0,008
	Св. 0,040 до 0,100 включ.	0,010	0,010	0,020
	Св. 0,10 до 0,30 включ.	0,04	0,03	0,05
	Св. 0,30 до 0,50 включ.	0,05	0,04	0,07
Мышьяк	От 0,010 до 0,020 включ.	0,004	0,003	0,005
	Св. 0,020 до 0,040 включ.	0,005	0,005	0,007
	Св. 0,040 до 0,080 включ.	0,011	0,010	0,015
	Св. 0,080 до 0,160 включ.	0,021	0,020	0,030
	Св. 0,16 до 0,30 включ.	0,05	0,04	0,07
	Св. 0,30 до 0,60 включ.	0,11	0,08	0,15
	Св. 0,60 до 1,20 включ.	0,18	0,15	0,25
	Св. 1,20 до 2,40 включ.	0,25	0,25	0,35
	Св. 2,4 до 5,0 включ.	0,4	0,3	0,5
Сурьма	От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,0005	0,0005	0,0007
	Св. 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0010	0,0010	0,0014
	Св. 0,0050 до 0,0100 включ.	0,0021	0,0020	0,0030
	Св. 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,004	0,006
	Св. 0,030 до 0,100 включ.	0,007	0,007	0,010
	Св. 0,10 до 0,30 включ.	0,03	0,02	0,04
	Св. 0,30 до 0,50 включ.	0,04	0,03	0,06
	Св. 0,50 до 1,00 включ.	0,09	0,07	0,12
	Св. 1,00 до 5,00 включ.	0,17	0,10	0,24

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой с возможностью проведения процедуры коррекции фона с аксиальным или радиальным обзором плазмы;
- систему для гидролиза типа HotBlock с полипропиленовыми пробирками вместимостью не менее 50 $см^3$, с делениями, с закручивающимися крышками;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- весы специального класса точности по ГОСТ 24104 или по ГОСТ OIML R 76-1 с дискретностью не более 0,0003 г;
- колбы мерные 2—50—2, 2—100—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—100—13/23 ТХС, Кн-2—250—19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—100 ТС, В-1—250 ТС по ГОСТ 25336;
- пипетки 1—2—2—1, 1—2—2—2, 1—2—2—5, 1—2—2—10 по ГОСТ 29227;
- мензурки 50 по ГОСТ 1770;
- чашки (тигли) стеклоуглеродные марки СУ-2000;
- ступку агатовую;
- стекло часовое.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или кислоту азотную особой чистоты по ГОСТ 11125, разбавленную 1:1, 1:4;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или кислоту соляную особой чистоты по ГОСТ 14261 и разбавленную 1:5, 5:95, 1:1, молярной концентрации 6 моль/$дм^3$;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:3, 1:1;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61, разбавленную 1:3;
- кислоту борную по ГОСТ 9656, раствор с массовой концентрацией 40 г/$дм^3$;
- аргон газообразный по ГОСТ 10157;
- кадмий по ГОСТ 1467 марки не ниже Кд1 или ГОСТ 22860;
- медь по ГОСТ 859 марки не ниже М1;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201;
- натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 50 г/$дм^3$;
- свинец по ГОСТ 3778 не ниже марки С1;
- цинк по ГОСТ 3640 не ниже марки Ц1;
- висмут по ГОСТ 10928 не ниже марки Ви00;
- сурьму по ГОСТ 1089 марки не ниже Су00;
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;
- спирт этиловый по ГОСТ 5962;
- кислоту хлорную;
- мышьяк металлический;
- фенолфталеин спиртовой, раствор с массовой концентрацией 1 г/$дм^3$,
- смесь азотной и соляной кислот 3:1;
- фильтры обеззоленные;
- стандартные образцы по ГОСТ 8.315 состава медесодержащих и полиметаллических руд или продуктов их переработки, с аттестованными значениями массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы, соответствующими диапазону измерений данного стандарта;
- стандартные образцы состава ионов меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, висмута, мышьяка, сурьмы по ГОСТ 8.315;
- внутренний стандарт, раствор для учета возможных матричных влияний, подбирается в зависимости от типа спектрометра и анализируемого материала.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, в том числе импортных, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Приготовление растворов известной концентрации

7.1.1 Раствор А ионов меди с массовой концентрацией 1 мг/см^3

Стружку металлической меди помещают в стакан вместимостью 100 см^3, промывают теплым раствором уксусной кислоты, разбавленной 1:3, затем промывают водой, этиловым спиртом по ГОСТ 5962 и высушивают на воздухе.

В стакан (колбу) вместимостью 250 см^3 помещают навеску металлической меди массой 1,0000 г, приливают от 20 до 30 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Стекло снимают, обмывают его над стаканом (колбой) водой и упаривают раствор до объема от 2 до 3 см^3. Приливают 3 см^3 раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают досуха (в остатке две-три капли кислоты). Остаток в стакане (колбе) охлаждают, обмывают стенки стакана (колбы) водой и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты. Остаток в стакане (колбе) охлаждают, приливают от 20 до 40 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов меди с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов меди с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.2 Раствор А ионов цинка с массовой концентрацией 1 мг/см^3

В стакан (колбу) вместимостью 250 см^3 помещают навеску металлического цинка массой 1,0000 г и растворяют в 60 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, при умеренном нагревании до растворения навески. Затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор Б ионов цинка с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов цинка с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.3 Раствор А ионов свинца с массовой концентрацией 1 мг/см^3

В стакан (колбу) вместимостью 250 см^3 помещают навеску металлического свинца массой 1,0000 г и приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения навески. Раствор охлаждают, разбавляют водой примерно до объема 100 см^3 и кипятят в течение от 2 до 5 мин для удаления оксида азота. Затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов свинца с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов свинца с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.4 Раствор А ионов кадмия с массовой концентрацией 1 мг/см^3

В стакан (колбу) вместимостью 250 см^3 помещают навеску металлического кадмия массой 1,0000 г и приливают от 20 до 30 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при умеренном нагревании. Раствор выпаривают до объема от 2 до 3 см^3. Приливают 10 см^3 соляной кислоты и упаривают до влажных солей. Раствор охлаждают, приливают 60 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов кадмия с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов кадмия с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.5 Раствор А ионов висмута с массовой концентрацией 1 мг/см^3

В стакан (колбу) вместимостью 250 см^3 помещают навеску висмута массой 1,0000 г, приливают 10 см^3 раствора азотной кислоты, разбавленной 1:4, и растворяют при слабом нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты, разбавленной 5:95, и перемешивают.

Раствор Б ионов висмута с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов висмута с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.6 Раствор А ионов мышьяка с массовой концентрацией 1 мг/см^3:

- из металлического мышьяка: в коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1000 г металлического мышьяка, приливают 20 см^3 смеси кислот азотной и соляной (3:1), растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до объема от 2 до 3 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают;

- из оксида мышьяка (III): в коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1320 г оксида мышьяка, приливают от 5 до 7 см^3 раствора гидроксида натрия при умеренном нагревании, приливают 50 см^3 воды, одну каплю раствора фенолфталеина и нейтрализуют серной кислотой, разбавленной 1:3. К раствору осторожно при перемешивании добавляют 1,0 г кислого углекислого натрия, раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов мышьяка с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: раствор А разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Раствор В ионов мышьяка с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

7.1.7 Раствор А ионов сурьмы с массовой концентрацией 1 мг/см^3

Металлическую сурьму предварительно растирают в агатовой ступке. Навеску металлической сурьмы массой 0,5000 г помещают в стакан (коническую колбу) вместимостью 100 см^3, приливают 8 см^3 смеси азотной и соляной кислот (3:1), накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения навески. Снимают с плиты, охлаждают, стекло обмывают водой и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 100 см^3 соляной кислоты, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б ионов сурьмы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3: 10,0 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты, молярной концентрации 6 моль/дм^3, и перемешивают.

Раствор В ионов сурьмы с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3: раствор Б разбавляют в 10 раз водой.

Примечание — Допускается приготовление объединенного раствора Б, для чего в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают аликвоты объемом 10 см^3 растворов А ионов меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, мышьяка и сурьмы, после каждой аликвоты перемешивают, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 5:95, и перемешивают.

7.1.8 Растворы с массовой концентрацией 1 мг/см^3 хранят в течение года, растворы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 — в течение трех месяцев, растворы меньшей концентрации применяют свежеприготовленными.

7.1.9 Растворы стандартных образцов состава раствора ионов: меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы, мышьяка

7.1.9.1 Раствор ионов меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 готовят в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов растворов ионов.

При приготовлении растворы доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

7.1.9.2 Раствор ионов меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы, мышьяка с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3

Растворы ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 разбавляют в 10 раз соляной кислотой, разбавленной 1:5.

7.2 Требования к маркировке и условиям хранения растворов

На емкостях с приготовленными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием массовой концентрации компонентов и даты приготовления.

7.3 Приготовление градуировочных растворов

7.3.1 Для построения градуировочной характеристики готовят серию градуировочных растворов в соответствии с таблицей 3 непосредственно перед измерением массовой доли компонентов. Растворы для построения градуировочной характеристики должны быть равномерно распределены и охватывать весь диапазон определения массовых долей компонентов.

7.3.2 При использовании внутреннего стандарта в каждую мерную колбу с растворами градуировочного графика приливают аликвоту раствора, применяемого в качестве внутреннего стандарта.

Раствор, применяемый в качестве внутреннего стандарта, и его объем определяют экспериментально в зависимости от типа прибора и анализируемого материала.

7.3.3 Приготовление градуировочных растворов

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ каждая последовательно помещают аликвоты растворов ионов меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, мышьяка или сурьмы или их объединенные растворы согласно таблице 3, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

Примечание — Если при разложении применяют серную кислоту (см. 8.1.4.2) и не измеряют массовую долю свинца, то в градуировочные растворы дополнительно приливают по 2 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

7.3.4 Приготовление градуировочных растворов в системе для гидролиза типа HotBlock

В ряд полиэтиленовых или фторопластовых пробирок приливают от 0,5 до 1 $см^3$ воды и кислоты в соответствии с 8.1.6, проводят первую стадию нагревания, приливают 10 $см^3$ раствора борной кислоты, проводят вторую стадию нагревания. Растворы из пробирок переливают в ряд мерных колб вместимостью 100 $см^3$. Затем в эти колбы приливают аликвоты растворов компонентов в соответствии с таблицей 3, доливают водой до метки и перемешивают.

7.3.5 Для градуировки по стандартным образцам (СО) выбирают два образца или более таким образом, чтобы значения массовых долей каждого определяемого компонента в анализируемом образце находились в пределах диапазона между наименьшим и наибольшим значениями массовых долей этого компонента в СО.

Таблица 3

Объем аликвоты раствора, $см^3$			Массовая концентрация компонента в градуировочном растворе, $мкг/см^3$	Массовая доля компонента (из расчета 0,5 г пробы разведение на 50 $см^3$)
Раствор А (1 $мг/см^3$ Me)	Раствор Б (0,1 $мг/см^3$ Me)	Раствор В (0,01 $мг/см^3$ Me)		
0	0	0	0	0
0	0	1,0	0,1	0,001
0	0	5,0	0,5	0,005
0	2,5	0	2,5	0,025
0	10,0	0	10,0	0,10
5,0	0	0	50,0	0,50
10,0	0	0	100,0	1,00

Примечания

1 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности ИСП-спектрометра, интервала определяемых массовых концентраций.

2 Допускается выражать концентрацию в градуировочных растворах в массовых долях на определенную навеску и разведение.

8 Выполнение измерений

8.1 Отбор и подготовка проб

8.1.1 Отбор и подготовка проб для измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

8.1.2 Приготовление раствора пробы для определения массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы

Рекомендуемая масса навески пробы и рекомендуемое разбавление указаны в таблице 4.

Таблица 4

Диапазон массовой доли компонента, %	Масса пробы, г	Объем разбавления, $см^3$	Объем аликвоты, $см^3$	Объем разбавления, $см^3$
От 0,001 до 0,20 включ.	0,5	50	Без аликвотирования	—
Св. 0,01 до 0,50 включ.	0,5	100	Без аликвотирования	—
Св. 0,02 до 2,50 включ.	0,2	100	Без аликвотирования	
Св. 0,05 до 5,00 включ.	0,1	100	Без аликвотирования	—
Св. 5,00	0,1	100	5,0	50

Примечания

1 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности прибора, однородности анализируемого материала и т. д.

2 Масса навески анализируемого материала определяется концентрацией компонента с наименьшей массовой долей.

8.1.3 Одновременно через все стадии подготовки проб проводят не менее двух холостых опытов для внесения поправки в результат измерения на чистоту реактивов.

Примечание — Если градуировочные растворы приготовлены из СО, холостой опыт на чистоту используемых реактивов не проводят при условии, что для растворения навесок СО и анализируемых проб используют одни и те же растворы кислот.

8.1.4 Приготовление раствора пробы для определения массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы (рекомендуется для проб с массовой долей оксида кремния до 30 %)

8.1.4.1 Навеску пробы помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, смачивают водой, приливают от 10 до 15 $см^3$ азотной кислоты, затем от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты, выдерживают без нагревания до прекращения бурной реакции. Стакан (колбу) нагревают до полного растворения навески пробы и выпаривают до влажных солей. Приливают 5 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают раствор до влажных солей. Стакан охлаждают, приливают 5 (10) $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1 (при объеме разбавления 50 и 100 $см^3$ соответственно), от 10 до 15 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей и охлаждают.

8.1.4.2 Приготовление раствора пробы для определения массовой доли меди, цинка, висмута, кадмия, мышьяка, сурьмы

Если в пробе не требуется определять массовую долю свинца, то разложение навески следует проводить следующим образом: после растворения навески в соляной и азотной кислотах (см. 8.1.3.1) в стакан (колбу) приливают 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают стакан, обмывают стенки водой и вновь нагревают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Стакан охлаждают, приливают 5 (10) $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1 (при объеме разбавления 50 и 100 $см^3$ соответственно), от 10 до 15 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей и охлаждают.

8.1.5 Приготовление раствора пробы для определения массовой доли меди, цинка, свинца, висмута, кадмия, сурьмы (рекомендуется для проб с массовой долей оксида кремния свыше 30 %, не рекомендуется при определении массовой доли мышьяка)

Навеску материала пробы помещают в стеклоуглеродную чашку (тигель), смачивают водой, приливают от 5 до 10 $см^3$ азотной кислоты, выдерживают без нагревания до прекращения бурной реакции.

Затем приливают кислоты: от 10 до 15 $см^3$ соляной кислоты, от 10 до 20 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 5 $см^3$ хлорной кислоты.

Раствор нагревают до разложения основной массы навески пробы и продолжают нагревание до выделения густых паров хлорной кислоты.

Примечание — Если в пробе не определяют массовую долю свинца, то хлорную кислоту можно заменить на 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1.

Чашку (тигель) снимают с плиты, обмывают стенки водой и вновь нагревают раствор, выпаривая его досуха. Чашку (тигель) охлаждают, приливают 5 (10) $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1 (при объеме разбавления 50 и 100 $см^3$ соответственно), от 30 до 40 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей и охлаждают.

8.1.6 Приготовление раствора пробы в системе для гидролиза типа HotBlock

Навеску материала пробы помещают в полиэтиленовую или тефлоновую пробирку системы HotBlock, смачивают от 0,5 до 1 $см^3$ воды, приливают кислоты: от 2 до 3 $см^3$ азотной кислоты, от 8 до 10 $см^3$ соляной кислоты и от 1 до 1,5 $см^3$ фтористоводородной кислоты. Выдерживают без нагревания до прекращения бурной реакции.

Пробирку закрывают крышкой и выполняют первую стадию разложения: устанавливают пробирку в ячейку HotBlock и выдерживают при температуре 95 °С от 45 до 60 мин до растворения навески.

По окончании первой стадии пробирку с раствором вынимают из ячейки системы HotBlock и охлаждают до комнатной температуры. Открывают крышку и приливают 10 $см^3$ раствора борной кислоты. Пробирку закрывают крышкой и выполняют вторую стадию разложения: устанавливают пробирку в ячейку системы HotBlock и выдерживают при температуре 95 °С от 20 до 30 мин.

Затем пробирку вынимают из ячейки, охлаждают до комнатной температуры, приливают от 15 до 20 $см^3$ воды.

8.1.7 Растворы, полученные по 8.1.4, 8.1.5, 8.1.6, переносят в мерные колбы вместимостью 50 или 100 $см^3$ в зависимости от массовой доли определяемых компонентов.

Примечание — При использовании внутреннего стандарта к полученному раствору приливают аликвоту раствора, применяемого в качестве внутреннего стандарта.

Раствор, применяемый в качестве внутреннего стандарта, и его объем определяют экспериментально в зависимости от типа прибора и анализируемого материала.

Полученный раствор доливают водой до метки и перемешивают.

Примечание — При необходимости раствор фильтруют в сухой стакан через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

8.1.8 Растворы, полученные по 8.1.7, поступают на измерение.

8.2 Подготовка прибора к выполнению измерений

Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с паспортом и (или) инструкцией по эксплуатации.

Для конкретного типа прибора оптимальные параметры спектрометра и расход аргона устанавливают экспериментально в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность и стабильность измерения массовых долей компонентов. Прибор должен обеспечивать получение метрологических характеристик в соответствии с требованиями настоящего стандарта.

В программу измерений вводят значения массовых концентраций градуировочных растворов, длины волн аналитических линий, точки коррекции фона, параметры плазмы. Измерение начинают не менее чем через 30 мин после поджига плазмы для стабилизации условий измерений. Рекомендуемое время прединтегрирования — 30 с, время интегрирования — не менее 5 с.

Длины волн аналитических линий, рекомендуемые для выполнения измерений, приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Рекомендуемые длины волн

Определяемый компонент	Рекомендуемые длины волн, нм	
Медь	327,396	324,754
Цинк	213,856	206,200

Окончание таблицы 5

Определяемый компонент	Рекомендуемые длины волн, нм	
Свинец	216,999	168,215
Кадмий	214,438	226,502
Висмут	306,772	—
Мышьяк	189,042	193,759
Сурьма	206,833	—
Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.		

8.3 Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочных характеристик используют градуировочные растворы, приготовленные по 7.3.

При выполнении измерений последовательно вводят в плазму градуировочные растворы и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых компонентов за вычетом фона.

Для каждого раствора выполняют три измерения интенсивности аналитической линии каждого компонента и вычисляют среднее значение.

Градуировочные растворы, приготовленные по 7.3, используют для построения графика в координатах: $X - \frac{I_X}{I_{vc}}$ или $X - I_X$ (где X — массовая концентрация определяемого компонента в градуировочном растворе, мкг/см^3; I_X — интенсивность линии этого компонента за вычетом фона; I_{vc} — интенсивность линии внутреннего стандарта за вычетом фона).

8.4 Выполнение измерений

При выполнении измерений последовательно вводят в плазму растворы холостых опытов и анализируемых проб и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых компонентов за вычетом фона.

Для каждого раствора выполняют три измерения интенсивности аналитической линии каждого компонента и вычисляют среднее значение интенсивностей или отношение интенсивности.

С помощью градуировочной характеристики находят значения массовой концентрации компонента в растворах анализируемых проб.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Обработку и хранение результатов измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе проводят с использованием программного обеспечения, входящего в комплект спектрометра.

Если результат измерений анализируемого раствора выдается программным обеспечением в виде массовой концентрации определяемого компонента (мкг/см^3), то массовую долю определяемого компонента в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot V}{m \cdot 10000}, \quad (1)$$

где A — массовая концентрация компонента в пробе, полученная по градуировочному графику, с учетом величины холостого опыта, мкг/см^3;

V — объем раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

9.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (подпункт 5.2.2.1).

9.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 5.3.3).

10 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории

10.1 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют для методик измерений с установленными показателями точности (правильности и прецизионности) и допущенными к применению в установленном порядке в соответствии с ГОСТ 8.315.

10.2 При реализации методик измерений в лаборатории обеспечивают оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов измерений.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приводят во внутренних документах лаборатории.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

10.3 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по рекомендациям [2];
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава;
- другие методики измерений с установленными показателями точности (контрольные методики измерений), с показателями точности не хуже, чем у применяемой методики.

10.4 Контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля (ОК) состоит в сравнении результата контрольного определения аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ с аттестованным значением C по рекомендациям [3]. При этом применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах анализируемых проб не должны вносить в результаты измерений статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

Если при проведении контроля применяют ОК, которые не использовались при установлении показателя точности результатов измерений, в случае превышения погрешности ОК одной трети погрешности методики измерений допускается норматив контроля K рассчитывать по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta_{\overline{X}}^2}, \quad (2)$$

где $\Delta_{ат}$ — погрешность аттестованного значения ОК;

$\Delta_{\overline{X}}$ — значение показателя точности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению ОК.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия:

$$|X - C| \le K_{гр}, \quad (3)$$

где C — аттестованное значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

X — найденное по градуировочному графику значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

$K_{гр}$ — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики. Значения $K_{гр}$ не должны превышать $0{,}5\Delta$ (погрешности анализа).

10.5 Оперативный контроль процедуры измерений с применением метода добавок или контрольной методики измерений реализуют в соответствии с алгоритмами, приведенными в рекомендациях [3].

Допускается использовать и другие способы оперативного контроля процедуры измерений.

10.6 Для проверки стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют процедуры контроля согласно ГОСТ ИСО 5725-6 и рекомендаций [3].

10.7 Выбор способа контроля зависит от анализируемых объектов и показателей, методов измерений, стоимости и длительности проведения измерений и т. п.

11 Оформление результатов измерений

За результат измерений принимают среднее арифметическое или медиану результатов параллельных определений.

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$, где X — результат измерений, %; $\pm \Delta$ — характеристика погрешности измерений, %).

Примечания

1 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

2 При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;
- способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003 — Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2014 — Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 622.343-15:546.77.06:006.354 МКС 73.060.99

Ключевые слова: руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки, компонент, раствор, измерение массовой доли меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, мышьяка, сурьмы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, градуировочный график

БЗ 11—2020/76

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 05.10.2020. Подписано в печать 02.11.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 1,86.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru