ИСО

ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕС
«ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРА

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М 15-2010

г. Екатеринбург
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА
ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ
Степановских В.В., Котляревская Э.Н., Агранович Т.В. , Федорова С.Ф., Туремская И.В.

3 ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ
Метрологической службой ЗАО «ИСО»

4 УТВЕРЖДЕНА
ЗАО «Институт стандартных образцов» 25 ноября 2010 г.

5 ВВЕДЕНА
Взамен М 15-2006

© ЗАО «Институт стандартных образцов»

Настоящая рекомендация не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена в качестве официального издания без разрешения ЗАО «ИСО».

Распространяется
по запросам предприятий

Тел. для справок
(343) 228-18-97
Факс
(343) 228-18-98
E-mail:
gost.e-ecolog.ru

РЕКОМЕНДАЦИЯ
Общие требования к проведению количественного химического анализа

М 15-2010

Взамен М 15-2006

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая рекомендация устанавливает общие требования к проведению количественного химического анализа (КХА) материалов металлургического производства, а также объектов производственного экологического и санитарного контроля.

Использованы термины и определения в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725.(1-6) , ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006, ГОСТ Р 52361-2005, РМГ 61-2003, РМГ 76-2004, ПМГ 96-2009

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 5725.(1-6)-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений
ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
ГОСТ Р 52361-2005	Контроль объекта аналитический. Термины и определения
ГОСТ Р 52501-2005	Вода для лабораторного анализа. Технические условия
ГОСТ Р 53228-2008	Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания
ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система 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 12.1.007-76	Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.016-79	Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ.
ГОСТ 12.1.019-80	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.3.002-75	Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 12.4.103-83	Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 23932-90	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические требования
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29169-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251-91	Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
РМГ 60-2003	Рекомендация. ГСИ. Смеси аттестованные Общие требования к разработке
РМГ 61-2003	Рекомендация. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
РМГ 76-2004	Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
ПМГ 96-2009	Правила по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Результаты и характеристики качества измерений

3 ПРОБА ДЛЯ АНАЛИЗА

3.1 Пробу для анализа отбирают и готовят по нормативной документации (НД) на методы отбора и подготовки проб соответствующих материалов.

3.2 Анализ гигроскопичных материалов проводят из усредненной пробы, доведенной до воздушно-сухого состояния. Для этого ее высыпают на глянцевую бумагу, распределяют ровным слоем не более 3мм и оставляют в помещении на 4-12 часов, не допуская попадания пыли. Время, необходимое для достижения воздушно-сухого состояния, т.е. относительного постоянства массы на воздухе, устанавливают опытным путем. Воздушно-сухую пробу перемешивают, помещают в соответствующую емкость и хранят, закрыв от попадания пыли.

3.3 При определении содержания компонентов из воздушно-сухих проб одновременно определяют гигроскопическую влагу по соответствующей нормативной документации (НД).

Результат анализа рассчитывают с учетом гигроскопической влаги путем умножения на коэффициент *К*.

Коэффициент *К* пересчета результата определения содержания компонента на его содержание в сухом материале рассчитывают до четвертого десятичного знака по формуле:

$$K = \frac{100}{100 - X_{H_2O}},$$

где X_{H_2O} - массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, %.

3.4 Анализ допускается проводить из пробы, высушенной при температуре (105 ± 2)°С до постоянной массы.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, АТТЕСТОВАННЫЕ СМЕСИ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ

4.1 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228-2008. Взвешивание навески пробы, веществ для приготовления стандартных растворов и осадков весовых форм определяемых компонентов проводят до четвертого десятичного знака на весах II (высокого) класса точности или на любых других весах с такими же пределами допускаемой погрешности.

Взвешивание навесок плавней, их смесей, реактивов и других веществ допускается на весах III (среднего) класса точности.

Допускается применение других весов, обеспечивающих точность

анализа, предусмотренную методикой измерений.

4.2 Стандартные образцы по ГОСТ 8.315 с аттестованным содержанием определяемого компонента, соответствующим диапазону измерения методики, и погрешностью аттестованного значения, не превышающей половины величины погрешности методики.

Аттестованные смеси по РМГ 60-2003.

4.3 Для проведения анализа применяют:

- посуду и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 23932 и ГОСТ 25336;
- цилиндры, мензурки, колбы, пробирки по ГОСТ 1770;
- бюретки по ГОСТ 29251;
- пипетки по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- посуду и оборудование лабораторные фарфоровые по ГОСТ 9147

4.4 При использовании инструментальных методов анализа измерения аналитического сигнала выполняют в оптимальных условиях, обеспечивающих требуемую чувствительность и точность, в зависимости от применяемого метода, типа прибора, определяемого компонента и содержания его в анализируемой пробе.

4.5 Способ и условия градуировки средств измерений устанавливают в соответствии с НД на методику измерений.

Градуировочный график строят в системе прямоугольных координат не менее чем по трем точкам, равномерно распределенным по диапазону определяемых содержаний компонента. По оси абсцисс откладывают числовое значение массовой концентрации или массы элемента, по оси ординат - значение аналитического сигнала.

Аналитический сигнал для каждой точки графика рассчитывают как среднее арифметическое двух параллельных (единичных) определений.

Допускается применять градуировочную функцию, представляющую собой уравнение градуировочного графика, а также использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом стандартного раствора определяемого элемента или раствора стандартного образца.

При использовании метода сравнения (или ограничивающих растворов) значение аналитического сигнала (оптическая плотность и т.д.) раствора сравнения рассчитывают как среднее арифметическое трех параллельных определений.

4.6 Градуировку автоматических анализаторов проводят по стандартным образцам или по стандартным растворам в соответствии с НД на методику измерений.

5 РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

5.1 Реактивы должны иметь степень чистоты не ниже чем «чистые для анализа» (ч.д.а.), если в методике не предусмотрены иные требования.

5.2 Для приготовления растворов и при проведении анализа используют дистиллированную воду по ГОСТ 6709 или по ГОСТ Р 52501. Необходимость применения деионированной и бидистиллированной воды указывают в методике.

5.3 Для приготовления стандартных и титрованных растворов используют реактивы квалификации не ниже чем «химически чистые» (х.ч.) и металлы с массовой долей основного вещества не менее 99,9%, если в методике нет других указаний.

5.4 Массовую концентрацию титрованных растворов по определяемому элементу (компоненту) устанавливают не менее чем по трем навескам исходного вещества или по трем аликвотам стандартного раствора. Среднее арифметическое трех полученных результатов округляют до четырех значащих цифр.

Массовую концентрацию стандартного раствора (если это предусмотрено методикой) устанавливают не менее, чем по трем аликвотам.

5.5 Концентрацию компонента в растворе выражают в единицах:

- массовой концентрации – г/дм^3, г/см^3, мкг/см^3 раствора;
- молярной концентрации – моль/дм^3;
- молярной концентрации эквивалента (нормальность) - моль/дм^3;
- массовой доли (масса вещества в г, отнесенная к 100 г раствора) - %.

5.6 Степень разбавления кислот и растворов указывают по формуле А:Б (например, 1:1), где А означает объемную часть разбавляемого раствора, Б - объемную часть растворителя.

Если в документе не указана концентрация кислоты или водного раствора аммиака, это означает, что применяют концентрированную кислоту или концентрированный раствор аммиака.

5.7 Термин «теплая» или «горячая» вода (или раствор) означает, что жидкость имеет температуру от 40 до 75°С или более 75°С соответственно.

5.8 При замене НД на посуду и реактивы, указанной в соответствующих разделах методики, применяемые реактивы и посуда должны соответствовать требованиям действующей документации.

6 ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1 Содержание компонента в пробе определяют параллельно (или независимо) в двух навесках, если другое не предусмотрено методикой. Проверку приемлемости результатов проводят согласно требованиям НД на методику.

6.2 Для внесения в результат анализа поправки на загрязнение реактивов, если это предусмотрено методикой, с каждой серией определений через все стадии анализа проводят не менее двух контрольных опытов.

6.3 *Оперативный контроль процедуры выполнения измерений.*

6.3.1 С целью контроля процедуры выполнения измерений не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб проводится анализ образца для контроля (ГСО, СОП, аттестованной смеси). Химический состав образца для контроля не должен отличаться от состава исследуемой пробы настолько, чтобы потребовалось изменение методики анализа.

Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата измерения содержания компонента в образце для контроля X от аттестованного (расчетного) значения C не превышает норматив контроля K_T:

$$|X - C| \le K_T = 1{,}64\sigma_{R_л}, \; P=0{,}90 \qquad (1)$$

Примечание. По согласованию с ЗАО «ИСО» допускается устанавливать норматив контроля K_T для другого уровня доверительной вероятности.

6.3.2 Контроль процедуры выполнения измерений допускается осуществлять методом добавок. Величину добавки выбирают таким образом, чтобы сохранились оптимальные условия проведения анализа, предусмотренные методикой измерений.

Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата определения содержания компонента в пробе с добавкой X' и без добавки X отличается от величины добавки $C_д$ не более чем на норматив контроля $\sqrt{K_{T_1}^2 + K_{T_2}^2}$:

$$|X' - X - C_д| \le \sqrt{K_{T_1}^2 + K_{T_2}^2}, \qquad (2)$$

где K_{T1} и K_{T2} - нормативы контроля для пробы и пробы с добавкой соответственно.

При нарушении условия (1) или (2) измерения повторяют.

При повторном нарушении условий (1) или (2) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

6.4 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

С целью контроля внутрилабораторной прецизионности выполняют определение содержания компонента в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

Расхождение между двумя результатами измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученными в различных условиях, не должно превышать допускаемое значение норматива контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_л(P=0,95)=2,77\sigma_{R_л} \qquad (3)$$

6.5 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале. Форма протокола и журнала устанавливается руководителем лаборатории (руководителем предприятия). Протокол или запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

Совместно с результатом измерений ($\overline{X}$) указывают его погрешность Δ и представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \quad P=0,95 \qquad (4)$$

Примечание. В соответствии с ПМГ 96 допускается сопровождать результат, вместо указания его погрешности и доверительной вероятности, ссылкой на Свидетельство об аттестации методики измерений, удостоверяющее значения погрешностей.

6.6 *Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.*

Результаты, полученные в двух лабораториях ($\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$), признают приемлемыми, если абсолютное расхождение не превышает предела воспроизводимости

$$R(P=0,95)=2,77\sigma_R \qquad (5)$$

При выполнении условия (5) в качестве окончательного результата может быть использовано общее среднее.

При нарушении условия (5) устанавливаются причины, вызвавшие повышенное расхождение результатов измерений.

6.7 Нормативы контроля рассчитываются на основе установленных норм точности, либо приписанных характеристик погрешности. Значения показателей точности и нормативов контроля приводятся в соответствующих разделах методики.

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

Округление результатов анализа проводится в следующем порядке:

- если цифра в последующем десятичном разряде меньше 5, то цифра в предыдущем разряде не меняется;
- если цифра в последующем десятичном разряде равна или больше 5, то цифра в предыдущем разряде увеличивается на единицу;
- округление следует проводить сразу до требуемого количества значащих цифр, а не по этапам.

6.9 Выполнение измерений и оценку точности результатов может производить химик-аналитик, владеющий техникой количественного химического анализа и основами его метрологического обеспечения.

7 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1 Выполнение количественного химического анализа следует проводить в соответствии с нормативными документами по безопасному ведению работ в лабораториях аналитического контроля, утвержденными в установленном порядке на предприятии.

7.2 Помещения лаборатории должны иметь общеобменную приточно-вытяжную вентиляцию по ГОСТ 12.4.021.

7.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.4 При работе с химическими реактивами соблюдать требования по ГОСТ 12.4.103.

7.5 При эксплуатации приборов и электроустановок соблюдать требования по ГОСТ 12.1.019.

7.6 При работе с горючими и взрывоопасными газами соблюдать требования по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010.

7.7 Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.016.

7.8 Организация обучения работающего персонала безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

7.9 Профессиональный отбор и проверка знаний работающего персонала по ГОСТ 12.3.002.

gost.e-ecolog.ru