ИСО

ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ»

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ АНАЛИЗА

М 15–2019

Екатеринбург
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА
Закрытым акционерным обществом «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ
Котляревская Э.Н., Агранович Т.В., Чиканцева Е.И.

3 ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ
Метрологической службой ЗАО «ИСО»[1)]

4 УТВЕРЖДЕНА
«26» июня 2019 г.

5 ВВЕДЕНА
Взамен М 15–2014

© ЗАО «ИСО»

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

ПОСТАВЩИК ЗАО «ИСО»
620057, Екатеринбург, Ульяновская, 13а
тел. (343) 228-18-98, 228-18-97
ПОКУПАТЕЛЬ _____

[1)] ЗАО «ИСО» аккредитовано в области обеспечения единства измерения для выполнения работ и (или) оказания услуг по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе документации, разрабатываемой в черной и цветной металлургии и машиностроительном комплексе, при производственном экологическом контроле, контроле химических факторов производственной среды, мониторинге состояния окружающей природной среды (аттестат аккредитации № 01.00034-2012)

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Термины и определения ... 3
4 Обозначения и сокращения ... 4
5 Требования к этапам подготовки к проведению количественного химического анализа ... 5
5.1 Условия выполнения измерений ... 5
5.2 Отбор и подготовка проб ... 5
5.3 Средства измерений, стандартные образцы, аттестованные смеси, вспомогательное и испытательное оборудование ... 6
5.4 Реактивы и растворы ... 7
5.5 Операции по подготовке к выполнению измерений ... 8
6 Требования к проведению измерений и контролю качества результатов ... 10
6.1 Проверка приемлемости и вычисление результатов измерений ... 11
6.2 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений ... 11
6.3 Оформление результатов измерений ... 12
6.4 Статистический анализ качества результатов измерений ... 13
6.5 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости ... 14
7 Требования безопасности ... 14
Приложение А (справочное) Приведение объемов титрованных растворов при данной температуре к объемам при 20 °С (для 1000 см³) ... 16
Библиография ... 17

Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Дата введения — 2019—09—02

1 Область применения

Настоящая рекомендация устанавливает основные этапы подготовки и проведения количественного химического анализа (измерений) материалов металлургического производства, объектов производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 8.417—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

ГОСТ 12.0.004—2015 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 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016—79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030—81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.007.9—93 (МЭК 519-1-84) Безопасность электротермического оборудования. Часть 1. Общие требования

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

ГОСТ 12.2.007.9—93 (МЭК 519-1-84) Безопасность электротермического оборудования. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 12.3.002—2014 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 12.4.011—89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

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

ГОСТ 12.4.068—79 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования

ГОСТ 12.4.103—83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

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

ГОСТ 2642.0-2014 Огнеупоры, огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 4212—2016 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4517—2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 4919.1—2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4919.2—2016 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 6563—2016 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные шкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 25086—2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 25794.2—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ 25794.3—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

ГОСТ 27025—86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические Общие требования к методам анализа

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ 29224—91 (ИСО 386—77) Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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

ГОСТ 32520—2013 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 8.568—2017 Государственная система обеспечения единства измерений Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р 8.753—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения

ГОСТ Р 8.871—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования

ГОСТ Р 52361—2018 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55710—2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений

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

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ был отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящей рекомендации применены следующие термины с соответствующими определениями с учётом ГОСТ 8.417, ГОСТ 25086, ГОСТ 25794.1, ГОСТ 25794.2, ГОСТ 28473, ГОСТ 32520, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361, ГОСТ Р ИСО 5725-1, [1]–[6]:

3.1 **методика (метод) измерений:** Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

3.2 **прецизионность (измерений):** Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.3 **повторяемость (измерений):** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных пробах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

3.4 **внутрилабораторная прецизионность:** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают при вариации всех факторов (разное время, разные операторы, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории

3.5 **доверительные границы погрешности измерений:** Границы интервала, внутри которого с заданной вероятностью находится значение погрешности измерений.

3.6 **неопределенность измерения:** Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

3.7 **расширенная неопределённость:** Величина, определяющая интервал вокруг результата измерения, который, как ожидается, содержит в себе большую часть распределения значений, что с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине

3.8 **коэффициент охвата:** Коэффициент, на который умножают суммарную стандартную неопределенность для получения расширенной неопределенности.

3.9 **норматив контроля:** Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя точности результатов измерений соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям.

3.10 **аттестованная смесь веществ:** Смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации значениями величин, характеризующих состав смеси.

3.11 **титрованные растворы:** Растворы, содержащие в определенном объеме точно известное количество элемента, иона, вещества и предназначенные для титриметрического метода измерений.

3.12 **градуировочный образец:** Образец сравнения или набор таких образцов, используемый для градуировки в химическом анализе вещества или материала объекта аналитического контроля.

Примечание – Разновидностью градуировочного образца является градуировочный раствор.

3.13 **градуировочная характеристика:** Функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого элемента (компонента), выраженная в виде графика, формулы, таблицы.

3.14 **аналитический сигнал:** Сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа объекта аналитического контроля.

3.15 **холостой опыт:** Проведение анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы или с холостой пробой.

3.16 **холостая проба вещества (материала):** Проба вещества (материала) объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита.

3.17 **гарантийный срок хранения:** Период времени, в течение которого производитель гарантирует сохраняемость всех установленных нормативным документом показателей качества при условии соблюдения потребителем правил хранения.

3.18 **лабораторная проба:** Количество материала, отобранное от исходной пробы, предназначенное для лабораторных испытаний и подготовки аналитической пробы.

3.19 **аналитическая проба:** Часть материала, отобранного от лабораторной пробы для проведения конкретного химического анализа.

4 Обозначения и сокращения

В настоящей рекомендации применены следующие обозначения и сокращения:

$\pm\Delta$ ($\pm\delta$) – доверительные границы, в которых абсолютная (относительная) погрешность любого из совокупности результатов измерений, получаемых по данной методике измерений, находится с принятой доверительной вероятностью P=0,95;

P – доверительная вероятность;

$R_л$ ($R_{л,с}$) – предел внутрилабораторной прецизионности для двух результатов измерений, полученных по химической (спектральной) методике измерений;

$\delta_{ст}$ ($\delta_{ст,с}$) – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики для химической (спектральной) методики измерений;

$К_{х\text{-}с}$ – норматив контроля точности результатов спектрального анализа при сопоставлении их с результатами, полученными по химической методике измерений;

Методика измерений – методика (метод) измерений;

КХА – количественный химический анализ;

СО – стандартный образец;

НД – нормативный документ;
СИ – средство измерений;
ИО – испытательное оборудование;
ВО – вспомогательное оборудование;
ОК – образец для контроля;
АС – аттестованная смесь;
ГО – градуировочный образец;
ОАС – образец аналитического сигнала.

5 Требования к этапам подготовки к проведению количественного химического анализа

5.1 Условия выполнения измерений

5.1.1 Температура окружающего воздуха, относительная влажность, атмосферное давление, а также другие факторы (если таковые имеются), влияющие на результаты измерений, должны находиться в пределах, установленных в НД на методику измерений и руководстве (инструкции) по эксплуатации приборов и оборудования.

5.2 Отбор и подготовка проб

5.2.1 Отбор и подготовку проб проводят по НД на методы отбора и подготовки проб соответствующих материалов (объектов).

5.2.2 Анализ гигроскопичных материалов проводят из воздушно-сухой пробы, для чего усредненную лабораторную пробу высыпают на глянцевую бумагу, распределяют ровным слоем не более 3 мм и оставляют в помещении на 4-12 ч, 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.

При определении содержания элементов (компонентов) из воздушно-сухих проб одновременно определяют массовую долю гигроскопической влаги по соответствующей НД.

Результат измерений рассчитывают путем умножения результата измерений, полученного без учета гигроскопической влаги, на коэффициент пересчета (K).

Коэффициент пересчета (K) результата измерения содержания элемента (компонента) на его содержание в сухом материале, рассчитывают до четвертого десятичного знака по формуле (1):

$$K = \frac{100}{100 - X_{H_2O}}, \quad (1)$$

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

5.2.3 Анализ допускается проводить из высушенной лабораторной пробы. Для этого лабораторную пробу материала перед взятием аналитической пробы сушат при температуре (105±5) °С до постоянной массы.

5.2.4 Если в пробе содержатся органические вещества или свободный углерод аналитическую пробу предварительно прокаливают до постоянной массы при температуре (1000±50) °С.

Примечание – Масса считается постоянной, если разница результатов двух последовательных взвешиваний после сушки и прокаливания не превышает удвоенного значения погрешности взвешивания

5.3 Средства измерений, стандартные образцы, аттестованные смеси, вспомогательное и испытательное оборудование

При выполнении измерений применяют следующие СИ, СО, АС, ИО, ВО:

5.3.1 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228.

Взвешивание навески пробы, осадков весовых форм определяемых компонентов, реактивов для приготовления титрованных и градуировочных растворов, АС, индикаторов и буферных растворов проводят с точностью до четвертого десятичного знака.

Взвешивание навесок плавней, их смесей, вспомогательных реактивов и других веществ допускается с точностью до первого десятичного знака.

5.3.2 Указанные в конкретной методике измерений СИ, обеспечивающие оптимальные условия измерений аналитического сигнала, необходимую чувствительность и точность измерений для применяемого метода, типа прибора, содержания определяемого элемента (компонента) в пробе.

5.3.3 Шкафы сушильные лабораторные, обеспечивающие нагревание до температуры 350 °С.

5.3.4 Электрические муфельные печи, обеспечивающие нагревание до температуры 1400 °С.

5.3.5 Электрические плиты с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

5.3.6 Песочные часы и секундомеры для измерения промежутков времени менее 10 мин, более 10 мин – таймеры или часы любого типа.

5.3.7 Термометры жидкостные стеклянные по ГОСТ 28498, ГОСТ 29224.

5.3.8 Посуду и оборудование:

- цилиндры, мензурки, колбы, пробирки по ГОСТ 1770;
- изделия технические из благородных металлов и сплавов по ГОСТ 6563;
- посуду и оборудование лабораторные фарфоровые по ГОСТ 9147;
- лабораторную посуду из стеклоуглерода СУ-2000 по ТУ 1916-027-27208846 [7];
- посуду и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 23932 и ГОСТ 25336;
- бюретки по ГОСТ 29251;
- пипетки по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.

5.3.9 Поверенные (калиброванные) в установленном порядке СИ; аттестованное в соответствии с ГОСТ Р 8.568 ИО; технически исправное ВО.

5.3.10 СО по ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 8.753, ГОСТ Р 8.871, рекомендации [8], АС по рекомендации [6], растворы с установленным содержанием определяемого элемента (компонента) по ГОСТ 4212 и [9].

Содержание определяемого элемента (компонента) в СО, АС, градуировочных и титрованных растворах должно соответствовать диапазону измерения методики, а их состав - требованиям методики измерений по допустимому содержанию влияющих компонентов.

Доверительные границы абсолютной (относительной) погрешности $\pm\Delta C$ ($\pm\delta C$) аттестованного (установленного) значения СО, АС и градуировочных растворов не должны превышать 1/3 (в обоснованных случаях – 1/2) значения доверительных границ абсолютной (относительной) погрешности $\pm\Delta$ ($\pm\delta$) методики измерений, в которой их применяют.

Примечания

1 Допускается использовать другие СИ, СО, АС, ИО, ВО, обеспечивающие точность анализа, предусмотренную аттестуемой методикой измерений.

2 КХА объектов и показателей, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений [10] проводят с применением СО и СИ утвержденных типов.

5.4 Реактивы и растворы

5.4.1 Применяемые реактивы должны иметь квалификацию «химически чистый» (х.ч.) или «чистый для анализа» (ч.д.а.), если в методике измерений не предусмотрены иные требования.

5.4.2 Сроки хранения реактивов – в соответствии с указанными в НД на реактив гарантийными сроками хранения. Условия хранения - в соответствии с указанными в НД на реактив.

Растворы должны храниться в помещении с температурой окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С, в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

В соответствии с ГОСТ 4212 и рекомендацией [9] растворы с массовой концентрацией элемента, иона или вещества 1 мг/см^3 хранят один год, массовой концентрации 0,1 мг/см^3 – 3 мес. (если нет других указаний).

Примечание – Перед использованием растворов необходимо следить, чтобы не было помутнения, хлопьев, осадка. В противном случае раствор заменяют свежеприготовленным.

Растворы с массовой концентрацией элемента, иона, вещества 0,01 мг/см^3 и более разбавленные применяют свежеприготовленными.

Все реактивы и приготовленные из них растворы по истечении срока хранения должны проходить процедуру проверки пригодности к применению по [11], [12].

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

5.4.4 Растворы вспомогательных химических реактивов, индикаторов и буферные растворы готовят в соответствии с ГОСТ 4517, ГОСТ 4919.1, ГОСТ 4919.2, ГОСТ 27025.

5.4.5 Растворы реактивов, предназначенных для градуировки СИ, установления массовой концентрации АС и титрованных растворов, готовят в соответствии с ГОСТ 4212, ГОСТ 25794.1, ГОСТ 25794.2, ГОСТ 25794.3, [9].

Массовую концентрацию указанных растворов устанавливают по процедуре приготовления или гравиметрическим методом в соответствии с требованиями рекомендации [9].

Процедуру приготовления растворов, а также АС на их основе, расчет установленного (аттестованного) значения содержания определяемого элемента (компонента) и доверительных границ погрешности установленного (аттестованного) значения регламентируют в методике измерений, в которой эти растворы используют, или отдельным документом.

Содержание элемента (компонента) в растворе выражают в единицах:

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

5.4.6 Степень разбавления растворов указывают по формуле A:B (например, 1:1, 1:2 и т.д.), где А означает объемную часть разбавляемого реактива (например, концентрированной кислоты), В – объемную часть используемого растворителя (например, воды).

5.4.7 Если в методике измерений не указана концентрация или степень разбавления раствора реактива (кислота, щелочь и т.д), то имеется в виду концентрированный раствор реактива.

5.4.8 Понятие, характеризующее температуру применяемого раствора, определяют по ГОСТ 27025 в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Понятие	Интервал температур, °С
Холодная	До +5
Прохладная	Св. +5 до +15
Комнатная температура	Св. +15 до +25
Умеренно теплая	Св. +25 до +40
Теплая	Св. +40 до +75
Горячая	Св. +75
Охлаждение	Охлаждение до комнатной температуры
Умеренное подогревание	Нагревание до температуры от +25 до +40
Подогревание	Нагревание до температуры свыше +40 до +75
Нагревание	Нагревание до температуры свыше +75

Примечание – Допускается использовать другие реактивы и растворы, обеспечивающие точность анализа, предусмотренную аттестуемой методикой измерений.

5.5 Операции по подготовке к выполнению измерений

5.5.1 Химические и физико-химические методы

5.5.1.1 Массовую концентрацию титрованных растворов по определяемому элементу (компоненту) устанавливают не менее чем по трем аналитическим навескам исходного вещества или СО, аликвотам стандартного раствора или АС. Среднее арифметическое трех полученных результатов округляют до четвертой значащей цифры.

Условия подготовки исходных веществ и титрованных растворов для определения массовой концентрации по определяемому элементу (компоненту) и расчет содержания определяемого элемента (компонента) регламентируют методикой измерений.

Примечания

1 Приготовление титрованных растворов и титрование следует проводить при температуре окружающего воздуха 20 °С, в противном случае в соответствии с ГОСТ 25794.1 следует вводить поправку объема раствора к объему при 20 °С по приложению А.

2 Если массовую концентрацию титрованного раствора устанавливают непосредственно перед проведением титрования, то температурную поправку допускается не вводить.

5.5.1.2 Аналитические приборы и оборудование для физико-химических методов готовят к работе согласно инструкциям по эксплуатации.

При использовании физико-химических методов анализа выбирают оптимальные условия измерений аналитического сигнала, обеспечивающие необходимую чувствительность и точность в зависимости от применяемого метода, типа прибора, содержания определяемого элемента (компонента) в пробе.

Содержание элементов (компонентов) в пробе и ОК определяют с помощью градуировочной характеристики. Для градуировки используют ГО: СО, АС, градуировочные растворы. Градуировочную характеристику, как правило, выражают в виде графика.

Градуировочные графики строят в прямоугольной системе координат не менее чем по трем точкам, которые должны быть равномерно распределены по диапазону определяемых содержаний элемента (компонента). Первая и последняя точки градуировочного графика должны соответствовать пределам диапазона содержания определяемого элемента (компонента) по методике измерений.

Примечание – Диапазон градуировочного графика допускается выбирать в зависимости от содержания определяемого элемента (компонента) в анализируемом материале и ОК

Значение аналитического сигнала рассчитывают для каждой выбранной точки графика, как среднее арифметическое значение двух параллельных определений (если иное не предусмотрено программным обеспечением прибора).

Подготовку градуировочных образцов проводят аналогично подготовке анализируемых проб (если иное не указано в методике измерений). Алгоритм и периодичность градуировки регламентируют в НД на методику измерений.

Допускается применять:

- автоматизированные системы построения градуировочных графиков;
- градуировочную функцию, представляющую собой уравнение градуировочного графика;
- метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом стандартного раствора, приготовленного в соответствии с требованиями [8], АС или СО.

При использовании метода сравнения значение аналитического сигнала раствора сравнения рассчитывают, как среднее арифметическое трех параллельных определений.

5.5.1.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием ГО с содержанием определяемого элемента (компонента) вблизи нижней, верхней границ и середины диапазона методики измерений.

Примечание – Допускается проводить контроль стабильности для верхней и нижней границ диапазона методики измерений, если другое не предусмотрено программным обеспечением прибора.

Для каждой выбранной точки графика выполняют два измерения аналитического сигнала ГО, которые выражают в единицах содержания определяемого элемента (компонента), проверяют приемлемость полученных результатов в соответствии требованиями НД на методику измерений. Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое результатов и разность $|\overline{X} - X_0|$.

Градуировочный график считают стабильным при соблюдении условия (2):

$$|\overline{X} - X_0| \le \delta_{ст}, \qquad (2)$$

где $\overline{X}$ - результат измерения содержания элемента (компонента) в градуировочном образце, полученный по градуировочному графику;

X_0 – аттестованное (установленное) значение содержания элемента (компонента) в ГО;

$\delta_{ст}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, $\delta_{ст}=1{,}64\sigma_{R_л}$ (P=0,90[2)]).

При нарушении условия (2) измерения повторяют. Если при повторной проверке разность $|\overline{X} - X_0|$ превышает допускаемое значение $\delta_{ст}$, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с каждой партией рабочих проб либо периодически в зависимости от объема аналитического контроля, но не реже одного раза в квартал, а также после ремонта СИ и смены партии реактивов.

Если градуировочный график строят оперативно, то контроль стабильности не проводят.

5.5.2 Спектральные методы

5.5.2.1 Подготовку спектральной установки к выполнению измерений проводят согласно инструкции по обслуживанию и эксплуатации. Условия измерений регламентируют в методике измерений.

Массовую долю определяемого элемента (компонента) находят с использованием градуировочной характеристики.

Первичную градуировку осуществляют экспериментально, если она не установлена фирмой-изготовителем, с использованием не менее трех ГО: СО, АС или однородных проб, проанализированных аттестованными химическими методиками измерений.

[2)] По согласованию с ЗАО «ИСО» для методик производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды, для объектов цветной металлургии допускается уровень доверительной вероятности 0,95

Процедуру градуировки осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра. Градуировочную характеристику выражают в виде графика, формулы или таблицы.

Устанавливают опорное значение для контролируемого элемента (компонента), выраженное в единицах массовой доли. Для этого, используя первичную градуировочную зависимость, полученную в лаборатории или установленную фирмой изготовителем, выполняют не менее трёх параллельных определений массовой доли определяемого элемента (компонента), проверяют приемлемость полученных результатов, вычисляют среднее арифметическое значение и принимают его в качестве опорного значения (N_0).

Примечание – Допускается одновременно проводить контроль точности, принимая в качестве N_0 аттестованное в ОК значение массовой доли определяемого элемента (компонента).

5.5.2.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют с использованием СО, АС, ОАС или однородных рабочих проб, проанализированных аттестованной химической методикой измерений, с содержанием определяемого элемента (компонента) вблизи нижней и верхней границ диапазона измерений.

Примечание – Допускается проводить контроль стабильности для верхней и нижней границ или середины диапазона измерений

Контроль стабильности проводят не реже одного раза в смену или с каждой партией рабочих проб, для чего выполняют два измерения аналитического сигнала СО (пробы), которые выражают в единицах массовой доли определяемого элемента (компонента), проверяют приемлемость полученных результатов в соответствии требованиями НД на методику измерений. Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое результатов $\overline{N}$ и разность по формуле (3):

$$\Delta N = \left| N_0 - \overline{N} \right|. \qquad (3)$$

Если ΔN не превышает допускаемое значение $\delta_{ст}=1{,}64\sigma_{R л.с}$ (P=0,90[3)]) градуировочную характеристику признают стабильной, в противном случае измерения повторяют. Если и при повторных измерениях ΔN превышает допускаемое значение, осуществляют процедуру восстановления градуировочной характеристики в соответствии с инструкцией по обслуживанию и эксплуатации прибора.

Примечание - Если прибор поставлен фирмой-изготовителем с градуировкой и набором образцов для стандартизации (рекалибровки), то восстановление градуировочной характеристики в первоначальное положение проводят с применением этих образцов.

6 Требования к проведению измерений и контролю качества результатов

Содержание элемента (компонента) в пробе определяют параллельно в двух аналитических навесках (пробах), если другое не предусмотрено методикой измерений.

Для химических и физико-химических методов измерений для внесения в результат измерений поправки на загрязнение реактивов, если это предусмотрено НД на методику измерений, с каждой серией измерений через все стадии анализа проводят не менее двух холостых опытов.

[3)] По согласованию с ЗАО «ИСО» для методик производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды, для объектов цветной металлургии допускается уровень доверительной вероятности 0,95

Нормативы контроля рассчитывают на основе установленных норм точности, а в их отсутствии на основе приписанных характеристик погрешности. Значения показателей точности и нормативов контроля приводят в соответствующих разделах методики измерений.

Выполнение измерений и оценку точности результатов измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой КХА и основами его метрологического обеспечения.

6.1 Проверка приемлемости и вычисление результатов измерений

6.1.1 Полученные в условиях повторяемости два результата измерений (X_1, X_2) содержания элемента (компонента) признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает значения предела повторяемости r (r_c):

$$|X_1 - X_2| \leq r\ (r_c), \qquad (4)$$

где r (r_c)=2,77σ_r ($\sigma_{r,c}$), (P=0,95).

В этом случае за окончательный результат измерений $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое результатов двух измерений.

6.1.2 Если условие (4) не выполняется, получают еще два результата измерений в условиях повторяемости. Результаты признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между результатами четырех измерений не превышает критического диапазона $CR_{0,95}(4)$:

$$(X_{max} - X_{min})_{(4)} \leq CR_{0,95}(4)\ , \qquad (5)$$

где $CR_{0,95}(4)$=3,63σ_r ($\sigma_{r,c}$).

В этом случае за окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое результатов четырех измерений.

6.1.3 Если условие (5) не выполняется, то в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана результатов четырех измерений, при этом результаты четырех измерений упорядочивают в ряд по возрастанию и рассчитывают медиану по формуле (6):

$$\overline{X} = \frac{X_{(2)} + X_{(3)}}{2}, \qquad (6)$$

где $X_{(2)}$ и $X_{(3)}$ – второй и третий по величине результат измерений.

В этом случае выясняют и устраняют причины повышенного разброса результатов.

6.2 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений

6.2.1 С целью контроля точности измерений не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб, проводят анализ ОК (СО, АС), если другое не предусмотрено методикой измерений. ОК выбирают с учетом матричного состава контролируемого объекта.

Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата измерения содержания элемента (компонента) в ОК $\overline{X}$ от аттестованного (расчетного) значения X_0 не превышает норматив контроля $K_т$ ($K_{т,c}$):

$$\left|\overline{X} - X_0\right| \leq K_т(K_{т,c}) \qquad (7)$$

где $K_т$ ($K_{т,c}$)=1,64$\sigma_{Rл}$ ($\sigma_{Rл,c}$), (P=0,90[4]).

6.2.2 Контроль точности измерений при использовании химических и физико-химических методов анализа допускается проводить с применением метода добавок[5].

---

[4] По согласованию с ЗАО «ИСО» для методик производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды, для объектов цветной металлургии допускается уровень доверительной вероятности 0,95.

[5] Могут быть приняты другие формы оперативного контроля процедуры выполнения измерений в соответствии с [4].

Величину добавки выбирают таким образом, чтобы сохранились оптимальные условия проведения измерений, предусмотренные методикой измерений.

Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата определения содержания элемента (компонента) в пробе с добавкой X' и без добавки X отличается от величины добавки $C_д$ не более, чем на норматив контроля $\sqrt{K_{т_1}^2 + K_{т_2}^2}$:

$$|X' - X - C_д| \le \sqrt{K_{т_1}^2 + K_{т_2}^2}, \quad (8)$$

где $K_{т_1}$ и $K_{т_2}$ – нормативы контроля для пробы и пробы с добавкой соответственно.

При нарушении условия (7) или (8) измерения повторяют.

При повторном нарушении условий (7) или (8) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

6.3 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале. Формы протокола и журнала устанавливает руководитель лаборатории (руководитель предприятия). Протокол или запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение доверительных границ погрешности методики измерений (±Δ).

Если числовое значение Δ представляют двумя значащими цифрами[6)], то допускается округлять результат измерений так, чтобы наименьший разряд округленного числа был таким же, как старший, отличный от нуля разряд числового значения Δ.

Округление результатов измерений 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.

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

$\overline{X}$=_____ (ед. измерений), Δ=____ (ед. измерений), P=0,95.

Примечания

1 Величина Δ соответствует расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k=2 для уровня доверия 0,95.

2 Допускается сопровождать результат измерений, вместо указания его погрешности и доверительной вероятности, ссылкой на свидетельство об аттестации методики измерений, удостоверяющее значение погрешности [5].

3 При реализации методики измерений с установленными показателями точности в конкретной лаборатории, допускается следующая форма представления результата измерений:

$\overline{X}$=_____ (ед. измерений), $\Delta_л$=____ (ед. измерений), P=0,95,

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности любого результата измерений, полученного в данной лаборатории при реализации методики измерений.

4 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, результат измерений представляют без указания доверительных границ его погрешности.

[6)] Если первая значащая цифра Δ больше либо равна 3, значение Δ округляют и выражают числом с одной значащей цифрой; если первая значащая цифра меньше 3 – значение Δ выражают числом, содержащим две значащие цифры

6.4 Статистический анализ качества результатов измерений

6.4.1 Химические и физико-химические методы

По результатам контроля внутрилабораторной прецизионности проводят статистический анализ за установленный контролируемый период[7].

6.4.1.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

Выполняют определение содержания элемента (компонента) в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

Число повторных измерений определяют в зависимости от общего числа измерений за установленный контролируемый период (квартал, полугодие) по таблице 17[8] [4].

Расхождение между двумя результатами измерений $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, полученными в различных условиях, не должно превышать предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R_л, \qquad (9)$$

где $R_л = 2{,}77\sigma_{Rл}$, (P=0,95).

6.4.1.2 Статистический анализ результатов контроля внутрилабораторной прецизионности

Число расхождений результатов первичного и повторного анализа, превышающих допускаемые значения $R_л$ сравнивают с приемочным и браковочным числами и делают вывод о стабильности результатов измерений в соответствии с разделом 8 [4].

6.4.2 Спектральные методы

По результатам контроля точности по 6.4.2.1 и внутрилабораторной прецизионности по 6.4.2.2 проводят статистический анализ за установленный контролируемый период.

6.4.2.1 Контроль точности

Проводят выборочное сравнение результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа, выполняемого по аттестованным химическим методикам измерений.

Число результатов при контроле точности должно быть не менее 0,3 % от общего числа результатов измерений за контролируемый период.

Результаты контроля считают удовлетворительными, если число расхождений результатов, превышающих допускаемое значение $K_{х\text{-}с}$, составляет не более 5 % от числа проконтролированных результатов, в противном случае выясняют причины нестабильности результатов измерений.

Значение норматива контроля $K_{х\text{-}с}$ рассчитывают по формуле (10):

$$K_{х\text{-}с} = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{Rл} + \sigma^2_{Rл,с}}\ , (P{=}0{,}95). \qquad (10)$$

Примечание – Допускается выполнять контроль точности результатов измерений на основе воспроизведения аттестованных значений массовых долей компонентов в ОК по 6.2.

6.4.2.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

Выполняют измерение массовой доли элементов (компонентов) в проанализированных ранее рабочих пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

Число повторных измерений должно быть не менее 0,3 % от общего числа результатов измерений за контролируемый период.

---

[7] Могут быть приняты другие формы статистического анализа качества результатов измерений в соответствии с [4].

[8] Для методик измерений показателей объектов производственного экологического, санитарного контроля и мониторинга состояния окружающей природной среды следует пользоваться таблицей 16 [4].

Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, превышающих норматив контроля $R_{л.с}$, составляет не более 5 % от числа проконтролированных результатов, в противном случае выясняют причины нестабильности результатов измерений.

Значение норматива контроля $R_{л.с}$ рассчитывают по формуле (11):

$$R_{л.с} = 2{,}77\sigma_{Rл.с}, \ (P=0{,}95). \qquad (11)$$

6.5 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R \ (R_c), \qquad (12)$$

где R (R_c)=2,77σ_R (σ_{Rc}), (P=0,95).

При нарушении условия (12) устанавливают причины, вызвавшие недопустимое расхождение результатов измерений.

7 Требования безопасности

7.1 Выполнение КХА следует проводить в соответствии с НД по безопасному ведению работ в лаборатории, утвержденными в установленном порядке на предприятии.

7.2 Подготовку проб к анализу, проведение анализа (растворение в кислотах, щелочах и пр.) и все операции химического анализа, связанные с выделением ядовитых паров или газов, следует выполнять в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

В лабораторных помещениях допускается хранение реактивов в шкафу, оборудованном вытяжной вентиляцией с коррозионно-стойким покрытием в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

7.3 Помещения лаборатории должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021.

7.4 Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.016.

7.5 Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004. Средства и способы пожаротушения следует применять по ГОСТ 12.4.009 в зависимости от источника возникновения и характера пожара.

7.6 При работе с химическими реактивами следует соблюдать требования по ГОСТ 12.4.103.

7.7 При работе с горючими и взрывоопасными газами следует соблюдать требования ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.010. При использовании газов в баллонах следует соблюдать требования правил [13].

7.8 Электротехнические контрольно-измерительные приборы и лабораторное оборудование, а также условия их эксплуатации должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 12.1.019, ГОСТ 12.1.030, ГОСТ 12.2.007.0. Заземление должно соответствовать ГОСТ 12.1.030.

7 9 При работе с электротермическим оборудованием необходимо соблюдать требования ГОСТ 12.2.007.9.

7.10 Организация обучения и проверки знаний требований безопасности труда работающими – по ГОСТ 12.0.004.

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

7.12 Персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты в соответствии с ГОСТ 12.4.011, ГОСТ 12.4.068

7.13 Освещенность рабочих мест должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 55710.

7.14 Утилизацию отработанных реактивов следует проводить в соответствии с НД, утвержденными в конкретной лаборатории.

Приложение А
(справочное)

Приведение объемов титрованных растворов при данной температуре к объемам при 20 °С (для 1000 см^3)

Температура, °С	Вода, растворы молярной концентрации 0,01 моль/дм^3	Растворы молярной концентрации				
		0,1 моль/дм^3 (кроме HCl)	0,5 моль/дм^3 HCl	1 моль/дм^3 HCl	0,5 моль/дм^3 NaOH	1 моль/дм^3 NaOH
15	+0,8	+0,9	+0,9	+1,0	+1,1	+1,3
16	+0,6	+0,7	+0,8	+0,8	+0,9	+1,1
17	+0,5	+0,6	+0,6	+0,6	+0,7	+0,8
18	+0,3	+0,4	+0,4	+0,4	+0,5	+0,6
19	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,3
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
21	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3
22	-0,4	-0,4	-0,4	-0,5	-0,5	-0,6
23	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7	-0,8	-0,9
24	-0,8	-0,9	-0,9	-1,0	-1,0	-1,2
25	-1,0	-1,1	-1,1	-1,2	-1,3	-1,5
26	-1,3	-1,4	-1,4	-1,4	-1,5	-1,8
27	-1,5	-1,7	-1,7	-1,7	-1,8	-2,1
28	-1,8	-2,0	-2,0	-2,0	-2,1	-2,4
29	-2,1	-2,3	-2,3	-2,3	-2,4	-2,8
30	-2,3	-2,5	-2,5	-2,6	-2,8	-3,2

Библиография

[1] Рекомендация М 24–2019 — Аттестация методик (методов) измерений показателей состава и свойств объектов металлургического производства, производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды (утверждена ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2019 г.)

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29—2013 — Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

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

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

[5] Правила по межгосударственной стандартизации ПМГ 96—2009 — Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

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

[7] Технические условия ТУ 1916-027-27208846-01 — Изделия из стеклоуглерода марки СУ-2000

[8] Рекомендация М 25–2018 — Разработка стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического производства (утверждена ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2018 г.)

[9] Рекомендация М 16–2019 — Растворы, применяемые в количественном химическом анализе. Требования к приготовлению и контролю (утверждена ЗАО «ИСО» г. Екатеринбург, 2019 г.)

[10] Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

[11] Рекомендация М 11–2016 — Проверка пригодности реактивов на базе применения стандартных образцов (утверждена ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2016 г.)

[12]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 59—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений
[13]	ПБ 12-609-2003	Правила безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы

gost.e-ecolog.ru