МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС



Научный совет по аналитическим методам

Химико-спектральные методы
Методика № 44 - Х

НАТРИЙ, КАЛИЙ

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(редакция 2016 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2016

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС



Научный совет по
аналитическим методам

Химико-спектральные методы
Методика № 44 - Х

НАТРИЙ, КАЛИЙ

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(редакция 2016 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2016

Информация об отмененной редакции:

НСАМ № 44-Х (редакция 2006 г. с изм. № 1 от 13.04.2011)	Определение оксидов натрия и калия в силикатных породах пламенно-фотометрическим методом
РАЗРАБОТАНА:	Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)
РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:	Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) (протокол: № 5 от 25.01.1966 г.)

Информация о пересмотренной и актуализированной редакции:

НСАМ № 44-Х (редакция 2016 г.)	**Определение массовой доли натрия и калия в силикатных горных породах пламенно-фотометрическим методом**
ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА:	Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский научно-исслсдовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)
ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ:	13.04.2016 г.
ВЗАМЕН:	НСАМ № 44-Х (редакция 2006 г. с изм. № 1 от 13.04.2011)
УТВЕРЖДЕНА:	Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России

Первый заместитель генерального директора ФГБУ «ВИМС», Руководитель ФНМЦ «ВИМС» А.А. Рогожин

Методика аттестована метрологической службой ФГБУ «ВИМС» в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04.

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному государственному бюджетному учреждению «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского».

Тел. +7 (495) 950-31-85
Главный метролог ФГБУ «ВИМС» **М.И. Лебедева**

Содержание

1 Назначение и область применения методики ... 4
2 Характеристика погрешности измерений ... 4
3 Средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы и реактивы ... 5
3.1 Средства измерений ... 5
3.2 Испытательное и вспомогательное оборудование, посуда ... 5
3.3 Стандартные образцы состава ... 7
3.4 Реактивы и материалы ... 8
4 Метод анализа ... 8
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 10
6 Требования к квалификации оператора ... 10
7 Условия выполнения анализа ... 10
8 Отбор, подготовка и хранение проб ... 11
9 Подготовка к выполнению анализа ... 11
10 Выполнение анализа ... 13
11 Обработка (вычисление) результатов анализа ... 18
12 Оформление результатов анализа ... 20
13 Контроль качества результатов анализа ... 21
Литература ... 23
Приложение 1. Рекомендуемые стандартные образцы состава ... 25

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа силикатных горных пород для определения в них массовой доли натрия и калия в пересчете на оксид диапазоне измерений от 0,020 до 12,0 % пламенно-фотометрическим методом.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Пределы допускаемой погрешности измерений массовой доли определяемых элементов приведены в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к погрешности измерений, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России (Методические рекомендации ГКЗ).

Таблица 1 – Пределы допускаемой погрешности измерений

Диапазон измерений определяемых элементов в пересчете на оксид, массовая доля, %	Допустимое относительное среднее квадратическое отклонение, $\sigma_{д,г}$, %	Предел допускаемой погрешности измерений в относительных единицах, $\pm\delta$ (P=0,95), %
Калий в пересчете на оксид K_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	28	55
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	23	45
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	20	39
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	16	31
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	12	24
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	10	20
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	8,0	16
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	5,4	11
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	3,5	6,9
Натрий в пересчете на оксид Na_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	28	55
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	24	47
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	20	39
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	16	31
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	12	24
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	10	20
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	8,0	16
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	5,4	11
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	3,5	6,9

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений

- Пламенный фотометр Ланге (Spezialfabrik Lichtelektrischer Zellen und Apparate, Berlin. Flammenphotometer Modell 6 nach Lange.) или пламенный фотометр Цейсса (Flammenphotometer Modell III, Carl Zeiss, Jena).
- Весы аналитические лабораторные с пределом допускаемой погрешности не более ±1,0 мг, I (специального) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.
- Колбы мерные 1-100 (200, 500, 1000) -2, ГОСТ 1770-74.
- Пипетки мерные 1-2-10 (20, 50,100) по ГОСТ 29169-91.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 100)-2 по ГОСТ 1770-74.

3.2 Испытательное и вспомогательное оборудование, посуда

- Муфельная электропечь СНОЛ-1.6.2.5.1/10-И3М с температурой нагрева 1000 °С.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.
- Чашки из платины 115-2 по ГОСТ 6563-75.
- Стаканы В-2-100 (200) ТХС по ГОСТ 25336-82.
- Воронки В-36-80-ХС по ГОСТ 25336-82.
- Феррорезонансный стабилизатор для регулировки напряжения электротока, подаваемого на фотометр Ланге.
- Фотометр Цейсса дополняют следующим вспомогательным оборудованием:

а) воздушный насос, обеспечивающий давление воздуха 0,4 атм.;

б) металлический рассивер емкостью до 10 $дм^3$;

в) газовый редуктор для регулировки подачи светильного газа от городской сети (рисунок 1). Можно использовать газовый редуктор от прибора Ланге.

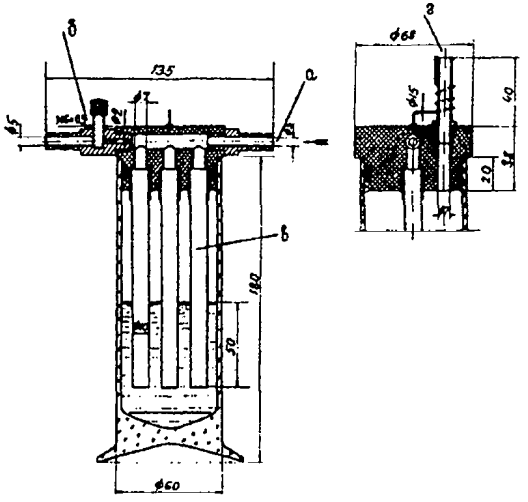

Рисунок 1. Газовый редуктор

А – сквозное отверстие в пробке,
Б – вентиль,
В – трубки,
Г – выводная трубка

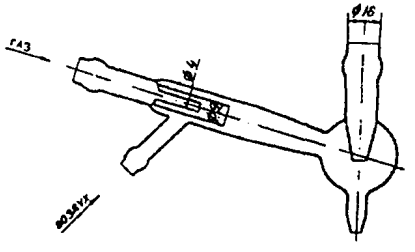

Рисунок 2. Смеситель светильного газа с воздухом

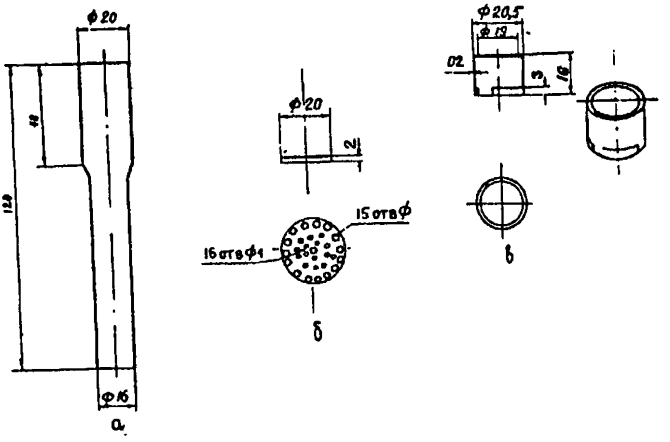

Рисунок 3. Стеклянная горелка

А – горелка;
Б – металлическая пластинка;
В – насадка.

Газовый редуктор состоит из стеклянного цилиндра, заполненного наполовину водой и герметично закрытого пластмассовой пробкой с резиновой прокладкой. В пробке имеется горизонтальное сквозное отверстие «а». Газ из газовой сети, попадая в это отверстие, разделяется на несколько потоков. Часть его через отверстие, регулируемое специальным вентилем «б», поступает в прибор. Остальная часть газа проходит по трем параллельным трубкам из нержавеющей стали «в», барботирует через воду в цилиндре, выходит по трубке «г» через вертикальное отверстие в пробке и сжигается.

г) стеклянный смеситель светильного газа с воздухом (рисунок 2) с большим размером сопла, чем в смесителе заводского производства;

д) стеклянная горелка (рисунок 3), снабженная металлической пластинкой, прикрывающей горелку, и насадкой, прижимающей пластинку к горелке.

3.3 Стандартные образцы состава

Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) с аттестованным содержанием массовой доли оксидов натрия и калия установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). МСО, ГСО, ОСО должны быть близкими по составу и содержанию

оксидов натрия и калия к анализируемым пробам. В приложении 1 представлены рекомендуемые стандартные образцы состава

3.4 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, чда по ГОСТ 4461-77.
- Борная кислота, чда по ГОСТ 18704-78
- Фтористоводородная кислота, ч по ГОСТ 10484-78.
- Аммоний фтористый, свободный от щелочей, чда по ГОСТ 4518-75.
- Калий хлористый, хч или спектрально чистый по ТУ 6-09-427-75.
- Натрий хлористый, хч или спектрально чистый по ТУ 6-09-1252-76.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Фильтры обеззоленные («белая лента» или «синяя лента») диаметром 9 см по ТУ 6-09-1678-95.

3.5 Допускается использование других типов средств измерения, посуды, испытательного и вспомогательного оборудования, стандартных образцов, материалов и реактивов, изготовленных по другой технической документации, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1-3.4.

4 МЕТОД АНАЛИЗА

Натрий и калий количественно определяют на приборах фирмы Цейсс и Ланге по интенсивности излучения элементов в пламени светильного газа. Натрий определяют по интенсивным резонансным линиям 589,0 – 589,6 нм, калий – по линиям 766,5 – 769,9 нм [3]. Излучение определяемого элемента, возникающее в пламени, отделяется при помощи светофильтров от излучения других элементов, попадает на фотоэлемент и вызывает фототок, сила которого пропорциональна массовой концентрации определяемого элемента. Установленные на приборах светофильтры для натрия не пропускают лучей калия и в незначительной степени пропускают лучи кальция. Светофильтр для калия в приборе Цейсса в незначительной степени пропускает лучи натрия и не пропускает лучей кальция. Светофильтр для калия в приборе Ланге не пропускает лучей натрия и кальция.

Указанные приборы для определения натрия и калия были применены для анализа минерального сырья [1,2] и приспособили прибор Цейсса к работе со

смесью светильного газа с воздухом. Определение в пламени светильного газа имеет значительные преимущества: при сравнительно невысокой температуре пламени (1800°С) возбуждаются помимо натрия и калия лишь немногие элементы и поэтому отпадает необходимость компенсации излучения мешающих элементов. При определении щелочных металлов в пламени светильного газа не наблюдается также усиления линий калия и натрия за счет взаимного влияния этих элементов в растворе [5].

Присутствие в растворе больших количеств алюминия практически не влияет на определение натрия и калия. Не мешают определению также железо и титан. В слабокислой среде основная масса этих элементов выпадает в осадок в виде основных сернокислых солей, не захватывая солей натрия и калия [1].

Среда, в которой определяются щелочные металлы, должна быть слабокислой (pH≅2); это позволяет уменьшить коррозийное действие раствора на металлические части приборов. Вводить кислоту в стандартные растворы не обязательно, так как результаты определения натрия и калия в нейтральных растворах и в 0,01 N растворе серной кислоты совпадают [4].

Большую часть силикатных пород и минералов разлагают фтористоводородной и серной кислотами с последующим удалением избытка серной кислоты упариванием. Если в исследуемом материале содержатся органические вещества, их окисляют концентрированной азотной кислотой. Чтобы упростить разложение трудно разлагаемых минералов, тонко измельченную навеску можно предварительно прокалить при 1000°С в течение часа: при этом разрушается кристаллическая решетка минералов.

Некоторые силикатные минералы, содержащие щелочные металлы, разлагаются фтористоводородной и серной кислотами не полностью, и для их вскрытия нужны другие методы разложения. Например, для разложения турмалина, андалузита, топаза прокаленную навеску сплавляют с фтористым аммонием. Для разложения бериллов навеску спекают с углекислым кальцием и хлористым аммонием [6].

Концентрацию натрия и калия на пламенных фотометрах измеряют по методу ограничивающих растворов [3].

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении анализа следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускаются лица, имеющие высшее, среднее профессиональное, дополнительное профессиональное образование и/или профессиональное обучение, опыт работы в аналитической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

Процедуры, осуществляемые в рамках реализации данной методики, могут выполняться несколькими операторами.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа и при его проведении необходимо соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха	(20±5) °С;
относительная влажность воздуха	не более 80 %.

8 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб силикатных горных пород осуществляется в соответствии с требованиями действующих нормативных и инструктивных документов или инструкций заказчика.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85.

9 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

При подготовке к выполнению анализа проводят следующие работы:

9.1 Подготовка приборов к работе

Подготовку пламенно-фотометрических приборов к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации приборов. Приборы должны быть поверены.

9.2 Приготовление вспомогательных растворов и реактивов

9.2.1 Серная кислота, разбавленная (1:1)

К объему дистиллированной воды осторожно прибавляют равный объем серной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.3 Приготовление градуировочных растворов оксидов натрия и калия

9.3.1 Приготовление раствора А с массовой концентрацией оксида калия и оксида натрия 500 мкг/см^3

Навеску хлористого калия массой 0,7915 г и хлористого натрия массой 0,9430 г, растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу на 1 дм^3, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,5 мг (500 мкг) оксида натрия и 0,5 мг (500 мкг) оксида калия. Срок хранения один год.

9.3.2 Приготовление раствора Б с массовой концентрацией оксида калия и оксида натрия 50 мкг/см^3

20 см^3 раствора А переносят в мерную колбу на 200 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,05 мг (50 мкг) оксида натрия и 0,5 мг (50 мкг) оксида калия. Срок хранения 3 месяца.

9.4 Построение градуировочной характеристики

Растворы для построения градуировочной характеристики готовят в шестнадцати мерных колбах на 500 $см^3$. В первые шесть колб помещают 10, 20, 30, 40, 50 и 60 $см^3$ стандартного раствора Б, в остальные десять колб – 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 $см^3$ стандартного раствора А, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит соответственно: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 мкг оксида натрия и оксида калия.

Градуировочную характеристику строят в координатах величина фототока – концентрация оксида калия и оксида натрия, $мкг/см^3$.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по массовой концентрации определяемого оксида элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочной характеристики).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого раствора градуировки следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}023\, C_0,$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого оксида элемента в растворе для градуировки, $мкг/см^3$;

C_0 – аттестованное значение массовой концентрации определяемого оксида элемента в растворе для градуировки, $мкг/см^3$;

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо приготовить и выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новую градуировочную характеристику.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении анализа силикатных горных пород и минералов для определения в них оксидов калия и натрия выполняют следующие операции

10.1 Подготовка пробы

Легкоразлагаемые материалы. Навеску массой 0,10 – 0,25 г помещают в платиновую чашку, смачивают дистиллированной водой, прибавляют 5-10 $см^3$ 40%-ной фтористоводородной кислоты, 4-5 $см^3$ серной кислоты 1:1 и, изредка помешивая платиновым шпателем, упаривают на электроплитке до появления густых паров серной кислоты. Если навеска не разложилась, прибавляют еще 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты и вновь упаривают до выделения густых паров серной кислоты. К горячему раствору прибавляют осторожно несколько капель азотной кислоты и снова упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Если необходимо, обработку азотной кислотой повторяют до полного сжигания органического вещества. Чашку охлаждают, обмывают стенки дистиллированной водой и упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Обработку водой и упаривание повторяют, затем содержимое упаривают досуха (до полного удаления паров серной кислоты). Сухой остаток смывают 70-100 $см^3$ дистиллированной воды (в зависимости от предполагаемого разведения раствора) в стакан емкостью 100-200 $см^3$ и кипятят 5-10 минут. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 или 200 $см^3$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

***Примечание** – Результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с тремя цифрами после запятой.*

Трудноразлагаемые материалы. При определении щелочных металлов в турмалине, топазе, андалузите навеску тонко измельченного материала прокаливают при 1000°С в течение получаса и затем обрабатывают фтористоводородной кислотой, упаривая досуха. Остаток смешивают с фтористым аммонием, свободным от щелочей, сплавляют, удаляют избыток фтористого аммония прокаливанием и переводят фториды в сульфаты упариванием с серной кислотой. Сухой остаток смывают дистиллированной водой в стакан и кипятят 5-10 минут. Остывший

раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 или 200 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор, полученный одним из этих способов, фильтруют через сухой фильтр «белая лента» или «синяя лента» в сухой стакан на 200 $см^3$. В фильтрате определяют натрий и калий.

Одновременно, выполняют «контрольный» опыт, применяя те же реактивы, что и при анализе проб.

10.2 Пламенно-фотометрическое определение концентрации натрия и калия в растворе

Измерения можно выполнять на фотометре Цейсса или на фотометре Ланге.

10.2.1 Измерение на фотометре Цейсса (рисунок 4)

Сжатый воздух подается в распылитель (РП) с помощью мембранного компрессора КВМ-8 (К) через ресивер (Р), тройник для сброса лишнего воздуха (ТР) и стеклянный фильтр (ФЛ). Давление воздуха на линии измеряется манометром (М).При продувании воздуха раствор засасывается в распылитель из сосуда (П), установленного на столике (СТ). Из распылителя воздух, смешанный с частицами жидкости, в виде тумана (аэрозоля) проходит через стеклянный шарик (Ш) и поступает в смеситель (С).

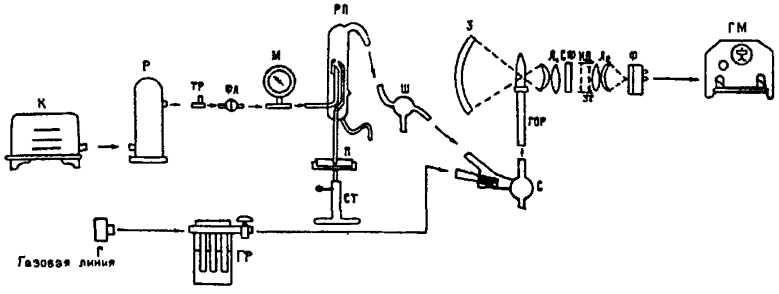

Рисунок 4. Принципиальная схема работы пламенного фотометра Цейсса.

Светильный газ подается от городской сети (Г), проходит через автоматический газовый редуктор (ГР) с регулятором на выходе и поступает в смеситель (С).

Смесь светильного газа с воздухом и частичками жидкости подается в горелку (ГОР). Свет пламени горелки, отразившись от вогнутого зеркала (З), направляетс на

конденсаторную линзу (Л), проходит через светофильтр (СФ), отверстие ирисовой диафрагмы (ИД) с затвором (ЗТ), через конденсорную линзу ($Л_2$) и падает на фотоэлемент (Ф). Возникающий при этом фототок измеряется гальванометром (ГМ).

Примечание *– Прибор юстируют согласно заводской инструкции.*

Перед началом измерения регулятор газового редуктора должен быть закрыт. Открывают вводный кран от газовой сети и поджигают газ, выходящий из отводной трубки редуктора. Постепенно открывают регулятор и зажигают горелку прибора. Включают компрессор и, отбрасывая избыток воздуха в атмосферу, устанавливают по манометру давление 0,4 атм. Регулируют подачу газа таким образом, чтобы на сетчатой пластинке горелки равномерно возникали устойчивые голубые язычки пламени, и чтобы можно было считать пузырьки газа в редукторе. Высота пламени над отводной трубкой редуктора сокращается при этом до 10-15 см.

Включают гальванометр в сеть переменного тока с напряжением 220 В и поворачивают правый выключатель на лицевой стороне прибора в положение «10х». Приоткрывают ирисовую диафрагму так, чтобы ее рукоятка приходилась на 26 (натрий) или 28 (калий) делений шкалы. Затем распыляют дистиллированную воду, и сначала приближенно (с помощью регулятора на левой боковой стенке прибора), а затем более тонко (с помощью регулятора на передней стенке прибора) устанавливают стрелку гальванометра на нуль.

Примечание *– Если диафрагма находится в таком положении, то при распылении раствора, содержащего 100 мкг/см^3 оксида натрия (калия), стрелка гальванометра устанавливается около сотого деления шкалы.*

Распыляют испытуемый раствор и затем два градуировочных раствора, из которых один должен давать меньший, а другой – больший отсчеты на гальванометре. Снова распыляют испытуемый раствор и те же градуировочные растворы в порядке убывания их концентраций. Если есть существенная разница в отсчетах, в третий раз распыляют сначала испытуемый, а затем градуировочные растворы в порядке возрастания концентраций.

Если при работе на больших отсчетах наблюдается значительная осцилляция указателя гальванометра, то несколько загрубляют чувствительность прибора, уменьшая пропускное отверстие ирисовой диафрагмы.

Если концентрация оксида натрия (калия) в испытуемом растворе превышает 70 мкг/см^3, берут аликвотную часть его и разбавляют дистиллированной водой.

При низких концентрациях натрия (калия) раздвигают ирисовую диафрагму. Если при этом отсчет по шкале гальванометра получается меньше 10, увеличивают чувствительность гальванометра, поворачивая переключатель в положение «Iх».

Все измерения следует производить быстро, чтобы изменения в режиме работы прибора не влияли на результаты определения.

По окончании работы закрывают затвор ирисовой диафрагмы.

10.2.2 Измерение на фотометре Ланге (рисунок 5)

Сжатый воздух подается в распылитель (Р) с помощью мембранного компрессора (К), снабженного манометром (М). Светильный газ подается от городской сети (Г), проходит через автоматический газовый редуктор (ГР) с регулятором на выходе и поступает в горелку (ГОР). Свет пламени горелки, отразившись от вогнутого зеркала (З), направляется через ирисовую диафрагму (ИД), конденсорную линзу (Л) и интерференциальный светофильтр (С) на фотоэлемент (Ф). Возникающий при этом фототок усиливается специальным усилителем (У) и измеряется стрелочным гальванометром (ГМ).

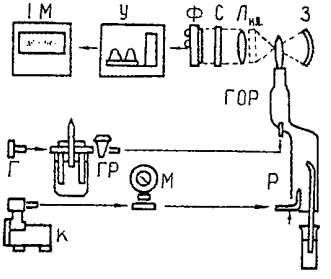

Рис. 5. Принципиальная схема работы пламенного фотометра Ланге.

Перед началом измерения необходимо убедиться, что положение распределителя напряжения на обратной стороне прибора соответствует

напряжению в сети. Освобождают арретир стрелки гальванометра, осторожно поворачивают направо регулировочный винт, находящийся на лицевой стороне прибора, и ставят стрелку на нуль. Прибор включают в сеть через феррорезонансный стабилизатор (500 Вт). Основной выключатель ставят на «зажигание» (положение 2), при закрытом регуляторе редуктора открывают кран городской газовой сети и поджигают газ, выходящий из отводной трубки редуктора.

Открывают регулятор, направляя газ в горелку прибора, и ручкой на правой стороне прибора поворачивают несколько раз головку воспламенителя к горелке, чтобы газ загорелся.

С помощью тумблера на задней стороне прибора включают компрессор и рукояткой слева на лицевой стороне прибора устанавливают давление воздуха 0,6 атм. Винтовым регулятором редуктора регулируют подачу газа таким образом, чтобы на сетчатой пластинке горелки равномерно возникали голубые язычки пламени и чтобы можно было считать пузырьки газа в редукторе. Высота пламени над отводной трубкой редуктора сокращается при этом до 10-15 см. Выключают прибор в обратном порядке.

К вводной трубке распылителя с помощью резиновой трубки присоединяют стеклянный капилляр. На отводную трубку распылителя надевают резиновую трубку и свободный конец ее опускают в сосуд с жидкостью на глубину 2-3 см. Сосуд имеет сток и в нем поддерживается постоянный уровень жидкости.

С помощью вращающегося диска устанавливают натриевый (калиевый) светофильтр и основной выключатель ставят в положение «указатель-инструмент» (положение 3).

При полностью закрытой диафрагме (позиция 0) распыляют дистиллированную воду и электрическим регулятором устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Затем распыляют стандартный раствор, содержащий 100 мкг/см^3 оксида натрия (калия) и, изменяя положение диафрагмы пламени и чувствительного регулятора, устанавливают стрелку гальванометра на сотое деление шкалы. Проверяют установку стрелки на нуль по дистиллированной воде при открытой диафрагме и на сотое деление по градуировочному раствору.

Распыляют испытуемый раствор и два градуировочных, как описано при работе на приборе Цейса.

Концентрированные растворы дополнительно разбавляют дистиллированной водой.

При низком содержании щелочей для установки стрелки на сотое деление шкалы используют раствор, содержащий 6 мкг/см^3 оксида натрия (калия).

11 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа при определении содержания оксидов калия и натрия проводят следующим образом:

11.1 Для записи измерений удобно пользоваться следующей формой:

Концентрация оксида натрия, мкг/см^3	Отсчеты	Среднее из двух последних отсчетов
40	35,2 – 34,6 – 34,5	34,6
С (определяемая концентрация)	37,5 – 37,7 – 37,6	37,7
50	41,2 – 40,8 – 40,7	40,8

Массовую концентрацию оксида натрия (оксида калия) (C, мкг/см^3) в испытуемом растворе вычисляют по формуле:

$$C = C_2 + \frac{C_1 - C_2}{a_1 - a_2} \cdot (a - a_2)$$

где C_1 - концентрация оксида натрия (калия) в градуировочном растворе с большей концентрацией, мкг/см^3;

C_2 - концентрация оксида натрия (калия) в градуировочном растворе с меньшей концентрацией, мкг/см^3;

a - отсчет по шкале для испытуемого раствора;

a_1 - отсчет по шкале градуировочного раствора с большей концентрацией оксида натрия (калия);

a_2 - отсчет по шкале градуировочного раствора с меньшей концентрацией оксида натрия (калия).

11.2 Массовую долю оксида натрия (оксида калия) в исследуемом материале определяют по формуле:

$$Na_2O(K_2O),\%_{масс} = \frac{C \cdot V}{H \cdot 10^6} \cdot 100 = \frac{C \cdot V}{H} \cdot 10^{-4}$$

где C - концентрация оксида натрия (оксида калия) в испытуемом растворе, мкг/см^3;

V - объем испытуемого раствора, $см^3$;

H - масса навески анализируемой пробы, г.

11.2 За результат анализа проб принимают результат единичного определения массовой доли элемента в рабочей пробе при условии положительного внутреннего приемочного контроля партии в соответствии с п. 6 ОСТ 41-08-214-04.

Если в лабораторию поступила единичная проба и нет возможности выполнить внутренний приемочный контроль партии проб, то с целью исключения грубого промаха анализ выполняют из двух повторных определений и оценивают в соответствии с п. 13.2 настоящего документа.

Таблица 2 – Значения пределов внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости

Диапазон измерений определяемых элементов в пересчете на оксид, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,90, $R_л$, %	Предел воспроизводимости в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,95, R, %
Калий в пересчете на оксид K_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	65	78
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	54	64
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	47	55
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	37	44
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	28	33
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	23	28
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	19	22
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	13	15
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	8,2	9,7
Натрий в пересчете на оксид Na_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	65	78
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	56	66
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	47	55
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	37	44
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	28	33
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	23	28
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	19	22
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	13	15
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	8,2	9,7

11.3 Проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории)

Проверку приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (для двух лабораторий) в случае, когда каждая лаборатория получила только один результат, проводят путем сравнения абсолютного расхождения между двумя результатами анализа с пределом воспроизводимости. Если абсолютное расхождение между результатами двух анализов не превышает R, эти результаты считают согласующимися:

$$|C_1 - C_2| \le R \cdot 0{,}01 \cdot \overline{C} \qquad (2)$$

Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 2. Выбор значения R проводят по величине $\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$.

Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3) и выполняют повторный анализ.

12 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \pm \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где С – результат определения массовой доли калия (натрия) в пересчете на оксид, %;

$\pm\Delta = 0{,}01 \cdot C \cdot \delta$ – предел допускаемой погрешности измерений, массовая доля, %.

Значения δ приведены в таблице 1. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$C \pm \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta$$

где $\Delta_л$ – значение показателя точности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, в соответствии с порядком, принятым в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает несколько видов:

– оперативный контроль исполнителем процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры) в соответствии с п. 5 ОСТ 41-08-214-04;

– приемочный контроль партии рабочих проб в соответствии с п. 6 ОСТ 41-08-214-04;

– контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности) в соответствии п.п. 7,8 ОСТ 41-08-214-04 и п.п. 5, 6 ОСТ 41- 08-265-04

Для контроля систематических расхождений выполняется внешний лабораторный контроль в соответствии с п. 7 ОСТ 41-08-265-04.

13.1 Алгоритм проведения контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля точности являются стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС) близкие по составу к анализируемым пробам. Погрешность аттестованного значения стандартного образца должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - С и его аттестованным значением - C_0, с нормативом контроля К.

Точность контрольного измерения - С признают удовлетворительной, если:

$|K_K| \le K$, где $K_K = C - C_0$ (3)

Норматив контроля погрешности (точности) К вычисляют по формуле:

$K=\delta \cdot 0{,}01 \cdot C_0$, $P=0{,}95$. (4)

Значения δ приведены в таблице 1. Выбор значения δ проводят по значениям C_0.

Точность контрольного определения – C признают неудовлетворительными, если $K_K > K$.

При невыполнении условия $|K_K| \leq K$ анализ повторяют. При повторном невыполнении условия, процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Оперативный контроль точности проводят с каждой партией проб, а также при смене реактивов, растворов, после длительного перерыва в работе.

13.2 Алгоритм проведения оперативного контроля с использованием рабочих (рядовых) проб (внутренний приемочный контроль партии проб)

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности проводят с использованием рабочих проб при вариации различных факторов (время, исполнители, реактивы, оборудование и т.п.) путем сравнения результата контрольной процедуры D_K, равного расхождению двух результатов измерений (первичного - C_1 и повторного - C_2) массовой доли компонента в одной и той же пробе с нормативом (пределом) контроля $R_л$ (табл.2).

Внутрилабораторную прецизионность признают удовлетворительной если:

$$D_k = |C_1 - C_2| \leq R_л \cdot 0{,}01 \cdot \overline{C} \qquad (5)$$

Выбор значения $R_л$ проводят по величине

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}. \qquad (6)$$

При превышении норматива оперативного контроля анализ повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости результатов. Предел повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений лаборатория устанавливает при внедрении методики. Предел повторяемости не должен превышать предел внутрилабораторной прецизионности (табл.2).

При превышении предела повторяемости анализ повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3 Контроль стабильности результатов анализа

Реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и точности) следует проводить в соответствии с п.п. 7, 8 ОСТ 41-08-214-04 и п. 5,6 ОСТ 41-08-265-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронкова М.А., Васильев П.И. Определение натрия и калия на пламенном фотометре Ланге в силикатах и бокситах. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. М. ВИМС, Бюллетень №10 (222), 7 (1961).

2. Воронкова М.А., Васильев П.И. Определение натрия и калия на пламенном фотометре Цейсса. Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. М. ВИМС, Бюллетень №5 (229), 26 (1962).

3. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М. Госхимиздат, 1957, стр. 291, 925.

4. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959, стр.116.

5. Brealey L., Rose R.R., Flame Photometere: A description of two instruments. Analyst 76, 903, 336 (1951).

6. Riehm H. Bestimmung von Natrium, Kalius und Caleium in Flammephotometer nach Riehn-Lange. Z.anal.Chem. 128, 2-3, 249 (1948).

7. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Разработанные ФБУ «ГКЗ». Утверждены распоряжением МПР России от 05.06.2007 г. № 37-р.

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

9. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

10. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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

12. ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

13. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС

14. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов анализа.

15. ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. Общие требования.

16. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа.

17. ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа.

Приложение 1

Рекомендуемые стандартные образцы состава

№ по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное значение массовой доли элемента, %
ГСО 3191-85	ССЛ-1	Сланец метаморфический	K_2O – 3,56; Na_2O – 0,08
ГСО 3192-85	СИ-3	Полевошпатсодержащий доломит	K_2O – 2,74; Na_2O - 1,39
ГСО 3333-85	СГ- 3	Гранит апатитовый щелочной	K_2O – 4,64; Na_2O – 4,24
ГСО 4233-88	СДУ-1	Дунит	K_2O – 0,010; Na_2O – 0,035
ГСО 6103-91	СКД-1	Диорит кварцевый	K_2O – 2,98; Na_2O – 3,57
ГСО 6104-91	ССв-1	Святоносит	K_2O – 4,77; Na_2O – 4,51
ГСО 8671-2005	СТ- 2А	Горная порода «Трапп»	K_2O – 0,46; Na_2O – 2,32
ОСО 289-00 (СЭВ 322-85)	GnA	Грейзен	K_2O – 2,63; Na_2O – 0,08
ОСО 298-00 по реестру КООМЕТ 0019-2001-BG	ГВ	Габбро	K_2O – 0,25; Na_2O – 1,43
ОСО 303-00	ВМ	Базальт	K_2O – 0,20; Na_2O – 4,65
ОСО 304-00	ТВ	Сланец глинистый	K_2O – 3,87; Na_2O – 1,32
ОСО 321-00 (СЭВ 4328-84)	КВ	Трепел	K_2O – 0,67; Na_2O – 0,074;
ОСО 322-00 (СЭВ 4329-84)	ТВ-2	Сланец глинистый	K_2O – 3,86; Na_2O – 1,29;

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО» (ФГБУ «ВИМС»)
119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.31
аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений № 01.00115-2013

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 44-01.00115-2013-2016

Определение массовой доли натрия и калия в силикатных горных породах пламенно-фотометрическим методом

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли натрия и калия в пересчете на оксид в диапазоне от 0,020 до 12,0 %

Разработчик

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)
119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.31

Обозначение

НСАМ № 44-Х. Определение массовой доли натрия и калия в силикатных горных породах пламенно-фотометрическим методом, 2016 г., на 25 листах

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04.

Аттестация осуществлена: по результатам экспертизы, теоретических и экспериментальных исследований, выполненных при разработке методики (метода) измерений

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение. Метрологические характеристики методики (метода) измерений на 2 листах.

Дата выдачи свидетельства: «_13_» __апреля__ 2016 г.

УТВЕРЖДЕНО

Первый заместитель генерального директора ФГБУ «ВИМС» А.А. Рогожин

Главный метролог ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Главный метролог
ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Приложение к свидетельству № 44-01.00115-2013-2016
об аттестации методики (метода) измерений

1. Пределы допускаемой погрешности измерений

Диапазон измерений определяемых элементов в пересчете на оксид, массовая доля, %	Допустимое относительное среднее квадратическое отклонение, $\sigma_{д,r}$, %	Предел допускаемой погрешности измерений в относительных единицах, $\pm\delta$ (P=0,95), %
Калий в пересчете на оксид K_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	28	55
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	23	45
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	20	39
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	16	31
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	12	24
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	10	20
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	8,0	16
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	5,4	11
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	3,5	6,9
Натрий в пересчете на оксид Na_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	28	55
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	24	47
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	20	39
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	16	31
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	12	24
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	10	20
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	8,0	16
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	5,4	11
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	3,5	6,9

2. Значения пределов внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости

Диапазон измерений определяемых элементов в пересчете на оксид, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,90, $R_л$, %	Предел воспроизводимости в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,95, R, %
Калий в пересчете на оксид K_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	65	78
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	54	64
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	47	55
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	37	44

Св. 0,50 до 1,00 вкл.	28	33
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	23	28
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	19	22
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	13	15
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	8,2	9,7
Натрий в пересчете на оксид Na_2O		
От 0,020 до 0,050 вкл.	65	78
Св. 0,050 до 0,10 вкл.	56	66
Св. 0,10 до 0,20 вкл.	47	55
Св. 0,20 до 0,50 вкл.	37	44
Св. 0,50 до 1,00 вкл.	28	33
Св. 1,00 до 2,00 вкл.	23	28
Св. 2,00 до 5,00 вкл.	19	22
Св. 5,00 до 10,0 вкл.	13	15
Св. 10,0 до 12,0 вкл.	8,2	9,7

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- приемочный контроль партии рабочих проб;
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа выполняю в соответствии с методикой (методом) измерений, ОСТ 41-08-214-04.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

Контроль стабильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 и ОСТ 41-08-265-04.

Главный метролог ФГБУ «ВИМС» **М.И. Лебедева**

Главный метролог
ФГБУ «ВИМС» **М.И. Лебедева**

gost.e-ecolog.ru