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

Химические и спектральные методы
Методика № 155-ХС

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Часть 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, ВИСМУТА, СУРЬМЫ, СВИНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ, ОТХОДАХ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Часть 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАМЕННЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2015 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2015 г.

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

Химические и спектральные методы
Методика № 155-ХС

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Часть 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, ВИСМУТА, СУРЬМЫ, СВИНЦА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДНОМ И НЕРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ, ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ, ОТХОДАХ, ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Часть 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАМЕННЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

(редакция 2015 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2015 г.

Информация об отмененной редакции:

НСАМ № 155-ХС-1	**Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом**
НСАМ № 155-ХС-2	**Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом**
РАЗРАБОТАНА:	Всесоюзным научно-исследовательским институтом минерального сырья (ВИМС), Казахским институтом минерального сырья (КазИМС)
РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:	Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) (протокол № 30 от 07.04.1977 г.)

Информация о пересмотренной и актуализированной редакции:
НСАМ № 155-ХС (редакция 2015 г.)

Часть 1	**Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом**
Часть 2	**Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом**
ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА:	Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»)
ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ:	27.05.2015 г.
ВЗАМЕН:	НСАМ № 155-ХС-1, НСАМ № 155-ХС-2 (редакция 2010 г.)
УТВЕРЖДЕНА:	Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России

Руководитель
ФНМЦ «ВИМС» А.А. Рогожин

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

Право тиражирования и распространения принадлежит Федеральному научно-методическому центру лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС».

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

Содержание

Часть 1. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом 5
1. Назначение и область применения методики 5
2. Характеристика погрешности измерений 5
3. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы 9
3.1. Средства измерений 9
3.2. Вспомогательное оборудование, посуда 9
3.3. Стандартные образцы состава 10
3.4. Реактивы и материалы 10
4. Метод анализа 12
5. Требования безопасности, охраны окружающей среды 15
6. Требования к квалификации оператора 16
7. Условия выполнения анализа 16
8. Отбор, подготовка и хранение проб 16
9. Подготовка к выполнению анализа 17
10. Выполнение анализа 23
11. Обработка (вычисление) результатов анализа 31
12. Оформление результатов анализа 37
13. Контроль качества результатов анализа 37
Литература 39

Часть 2. Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом 40
1. Назначение и область применения методики 40
2. Характеристика погрешности измерений 40
3. Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы 41
3.1. Средства измерений 41
3.2. Вспомогательное оборудование, посуда 41
3.3 Стандартные образцы состава 42
3.4 Реактивы и материалы 42

4. Метод анализа 42
5. Требования безопасности, охраны окружающей среды 43
6. Требования к квалификации оператора 43
7. Условия выполнения анализа 43
8. Отбор, подготовка и хранение проб 44
9. Подготовка к выполнению анализа 44
10. Выполнение анализа 47
11. Обработка (вычисление) результатов анализа 48
12. Оформление результатов анализа 51
13. Контроль качества результатов анализа 51
Литература 53

Часть 1. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, отходов минерального происхождения, а также строительного и теплоэнергетического производства, почв, донных отложений, золы растений после переведения твердого образца в раствор для определения в них массовой доли меди, цинка, кадмия, висмута, свинца, сурьмы, кобальта, никеля, железа и марганца пламенным атомно-абсорбционным методом.

Диапазоны измерений определяемых элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений определяемых элементов

Элемент	Диапазон измерений, массовая доля, %
	Масса навески 0,1-1,0 г.
Cu	0,00050-20,0
Cd	0,00050-20,0
Zn	0,00050-20,0
Pb	0,020-20,0
Ni	0,0050-10,0
Co	0,0050-10,0
Sb	0,050-10,0
Bi	0,020-10,0
Fe	0,010-14,0
Mn	0,0010-20,0

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Приписанные характеристики погрешности результатов измерения массовой доли определяемых элементов приведены в таблице 2. Указанные погрешности соответствуют требованиям, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 2

Диапазон измерения, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений определяемых элементов, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
1	2	3	4
Cu			
От 0,00050 до 0,020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,07·C	0,14·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,02·C	0,05·C	0,10·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,018·C	0,035·C	0,07·C
св 5,00 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C
Zn			
От 0,00050 до 0,0020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,29·C	0,57·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,18·C	0,35·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,023·C	0,046·C	0,09·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,06·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C

1	2	3	4
Cd			
От 0,00050 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,09·C	0,18·C	0,35·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,26·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,038·C	0,075·C	0,15·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,029·C	0,057·C	0,11·C
св 1,00 до 20,0 вкл.	0,023·C	0,046·C	0,09·C
Sb			
От 0,050 до 0,10 вкл.	0,10·C	0,19·C	0,37·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,25·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,022·C	0,043·C	0,08·C
Bi			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,08·C	0,16·C	0,31·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,06·C	0,12·C	0,24·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,043·C	0,086·C	0,17·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,035·C	0,070·C	0,14·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,033·C	0,065·C	0,13·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,030·C	0,060·C	0,12·C
Ni			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,12·C	0,23·C	0,45·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,25·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,048·C	0,096·C	0,19·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,036·C	0,071·C	0,14·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,025·C	0,050·C	0,10·C
Co			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,04·C	0,08·C	0,16·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,027·C	0,054·C	0,11·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,022·C	0,043·C	0,08·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C

1	2	3	4
Pb			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,024·C	0,047·C	0,09·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C
Mn			
От 0,0010 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,28·C	0,55·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,12·C	0,24·C	0,47·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,04·C	0,08·C	0,16·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,027·C	0,054·C	0,11·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,017·C	0,034·C	0,07·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,010·C	0,020·C	0,04·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,007·C	0,014·C	0,03·C
Fe			
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,12·C	0,23·C	0,45·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,08·C	0,15·C	0,29·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,028·C	0,056·C	0,11·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,015·C	0,030·C	0,06·C
св 10,0 до 14,0 вкл.	0,008·C	0,016·C	0,03·C

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

3.1. Средства измерений

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр с дейтериевой лампой или с эффектом Зеемана для коррекции фона со спектральным диапазоном (190-860) нм и диапазоном измерений оптической плотности (0,01-2,0) Б и спектральными лампами, излучающие спектр определяемых элементов, типа AAnalyst, в государственном реестре СИ № 20780-01.
- Весы аналитические лабораторные AS 220/C, I (специального) класса точности с дискретностью 0,1 мг и пределом погрешности ±0,5 мг по ГОСТ Р 53228. В государственном реестре СИ № 49689-12.
- Весы электронные лабораторные CAS MW-1200, II (высокого) класса точности с дискретностью 0,1 г и пределом допускаемой погрешности ±0,15 г по ГОСТ Р 53228. В государственном реестре СИ № 14805-00.
- Колбы мерные 2-50 (100, 250, 500, 1000)-2 по ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 1-2-1-5 (10, 25) по ГОСТ 29227.
- Пипетки мерные 1-2-5 (10, 20, 50) по ГОСТ 29169.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100, 250, 500) 2 кл. точности, по ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

- Газ ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором по ГОСТ 5457.
- Газ пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором по ГОСТ 15860.
- Газ оксид азота (I) в баллонах, снабженных обогреваемым редуктором по ГОСТ 9293.
- Компрессор для получения сжатого воздуха любого типа или воздух сжатый в баллонах по ГОСТ 17433.
- Печь муфельная с регулируемой температурой нагрева не ниже 1000°С по ТУ 16-531-641.

- Печь силитовая любого типа с регулируемой температурой нагрева не ниже 1000°С.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.
- Мешалка магнитная.
- Стаканы термостойкие В-1-50 (100, 150, 250, 400) ТХС по ГОСТ 25336.
- Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.
- Тигли платиновые 100-7 по ГОСТ 6563.
- Чашки платиновые 122-2 (3) по ГОСТ 6563.
- Тигли стеклоуглеродные СУ-2000 диаметром 95 мм по ТУ 48-20-117.
- Стаканы полиэтиленовые на 250 $см^3$.
- Тигли корундовые.
- Фарфоровые чашки диаметром 90 мм по ГОСТ 9147.
- Яшмовая или фарфоровая ступка с пестиком по ГОСТ 9147.

3.3. Стандартные образцы состава

– Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) с аттестованным содержанием определяемых элементов, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 2). МСО, ГСО, ОСО должны быть близкими по составу и содержанию определяемых элементов к анализируемым пробам.

– Стандартные образцы раствора меди, цинка, кадмия, сурьмы, висмута, никеля, кобальта, свинца, марганца и железа (МСО, ГСО) с аттестованным значением 1 мг/$см^3$.

3.4. Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461.
- Серная кислота, хч по ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, хч по ГОСТ 3118.
- Фтористоводородная кислота по ГОСТ 10484.
- Хлорная кислота 57%-ная, хч по ТУ 6-09-2878.
- Висмут металлический (99,99%) по ГОСТ 10928.
- Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 или железо металлическое, восстановленное водородом, по ГОСТ 9849.

- Кадмий металлический (99,99%) по ГОСТ 22860.
- Калий азотнокислый, хч по ГОСТ 4217.
- Кобальт металлический (99,99%) по ГОСТ 123.
- Лантан азотнокислый 6-водный, хч по ТУ 6-09-4676.
- Лантана (III) оксид, марка ЛаО-Д по ТУ 48-4-523-90.
- Марганец металлический (99,99%) по ГОСТ 6008.
- Медь металлическая (99,99%) по ГОСТ 859.
- Натрия гидроксид, хч по ГОСТ 4328.
- Натрия карбонат (сода), хч по ГОСТ 83.
- Натрия пероксид, хч по ТУ 6-09-2706.
- Натрия тетраборат 10-водный, хч по ГОСТ 4199.
- Натрия хлорид, хч по ГОСТ 4233.
- Никель металлический (99,99%) по ГОСТ 849.
- Свинец металлический (99,99%) по ГОСТ 3778.
- Сурьма металлическая (99,99%) по ГОСТ 1089.
- Цинк металлический (99,99%) по ГОСТ 3640.
- Водорода пероксид, хч по ГОСТ 10929.
- Уголь активированный, древесный, порошкообразный (для очистки ацетилена) по ГОСТ 4453.
- Фильтры обеззоленные («белая лента»), диаметром 7 мм по ТУ 6-09-1678.
- Вода бидистиллированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20298) или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

Допускается использование других типов средств измерений, стандартных образцов, вспомогательного оборудования, посуды и реактивов, в том числе импортных и изготовленных по другой документации, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п.п. 3.1-.3.4.

4. МЕТОД АНАЛИЗА

Метод основан на измерении величины атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемых элементов, образующимися в процессе атомизации после разложения анализируемого образца и распыления полученного раствора в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропановое пламя [1, 2].

Источниками возбуждения резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом, безэлектродные лампы или другие, излучающие спектры определяемых элементов. В качестве аналитических линий используют наиболее чувствительные резонансные линии.

Максимальная чувствительность достигается в стехиометрическом пламени. При определении сурьмы для получения воспроизводимых результатов применяют окислительное пламя с маленьким внутренним конусом. Высота наблюдения (просвечиваемая зона пламени) составляет 5-10 мм от поверхности горелки. Методика может быть использована для любых моделей атомно-абсорбционных спектрофотометров с корректором фона [4, 5].

На величину атомной абсорбции определяемых элементов могут влиять различные факторы: спектральные (наложение линий), неселективное (фоновое) поглощение, химические помехи и физические свойства растворов.

Взаимные спектральные помехи, возможные при определении марганца, кобальта, железа, никеля и других элементов, наличие в спектрах излучения ламп этих элементов других резонансных и нерезонансных линий может неоднозначно влиять на величину атомной абсорбции.

Неселективные помехи в современных спектрофотометрах учитывают автоматически. При определении предельно низких содержаний элементов (Co, Ni, Fe < 0,01%; Cu, Zn, Cd, Mn < 0,005%; Bi, Pb < 0,05%) в растворах с концентрацией Ca, Na, Fe более 3 мг в 1 $см^3$, неселективные помехи даже при использовании корректора фона могут учитываться не полностью. В этом случае учет их проводят по нерезонансным линиям (таблица 3), измеряя две величины поглощения резонансной линии (A_R) и поглощение нерезонансной линии (A_{NR}).

Величину A, соответствующую абсорбции определяемого элемента, находят по разности:

$$A = A_R - A_{NR}.$$

Таблица 3

Спектральные линии, рекомендуемые для учета неселективных помех

Аналитическая линия определяемого элемента, нм		Линия для учета неселективных помех, нм					
Cu	324,75	*Cd*	326,1	*Cd*	324,4	*Mn*	324,0
				Fe	324,4	*Fe*	325,0
Cd	228,8	*Cd*	226,5	–	–	–	–
Bi	223,06	*Cd*	226,5	–	–	–	–
Sb	231,1;	*Cd*	232,9	*Cu*	217,2	–	–
	217,6	*Cd*	232,9	*Cu*	217,2	–	–
Pb	283,3	*Cd*	283,6	–	–	–	–
Mn	279,5	*Cd*	276,39	*Co*	279,1	*Mn*	280,0
		Mn	280,3				
Fe	248,3	*Co*	245,6	–	–	–	–
Ni	232,0	*Co*	238,3	*Ni*	231,6	–	–
Co	240,7	*Co*	238,2	*Co*	245,6	*Fe*	240,4
						Fe	241,0
Zn	213,8	*Co*	218,2	*Cd*	214,4	–	–

Химические помехи вызываются образованием в пламени труднодиссоциируемых соединений определяемых элементов и формой их нахождения в анализируемом растворе. Чтобы установить наличие химических помех, распыляют в пламени градуировочные растворы определяемого элемента и 3-4 раствора анализируемой пробы, в которые за исключением одного раствора, вводят раствор с известным содержанием определяемого элемента. Если градуировочные характеристики, построенные по градуировочным растворам и по растворам с добавками, параллельны – химическая помеха отсутствует; если угол наклона графиков различен, то это значит, что химическая помеха имеет место и определение следует выполнять по методу добавок или пользоваться градуировочными растворами приблизительно того же химического состава, что и раствор анализируемого образца.

При определении меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы химические помехи практически отсутствуют. При определении марганца в присутствии в растворе оксида кремния более 0,04 мг/см^3 наблюдается занижение абсорбции. Аналогичное влияние на абсорбцию железа оказывает присутствие в анализируемом растворе оксида кремния более 0,5 мг/см^3 и оксида титана более 0,1 мг/см^3 . Для устранения этих влияний в анализируемый раствор вводят соли лантана. 1 см^3 анализируемого раствора должен содержать 10 мг лантана.

При определении никеля и кобальта при их массой концентрации менее 1,0 мкг/см^3 в присутствии в анализируемом растворе более 2 мг/см^3 железа абсорбция кобальта и никеля возрастает. Для устранения этого влияния уравнивают концентрацию железа в анализируемых и градуировочных растворах.

При распылении раствора в пламени воздух-пропан-бутан навеска не должна превышать 0,1 г, так как при большей навеске не происходит полного испарения частиц, что вызывает занижение результатов анализа. Определять железо и марганец в этом пламени при их содержании более 10 мкг/см^3 невозможно, так как получаются заниженные результаты, во избежание чего следует разбавить раствор.

Для устранения помех, вызванных изменением физических свойств раствора (вязкости, поверхностного натяжения и т.д.), в анализируемых и градуировочных растворах устанавливают одинаковую кислотность растворов с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М (при определении также сурьмы и висмута) по соляной кислоте. При использовании для разложения проб методов щелочного сплавления анализируемые и градуировочные растворы уравнивают по концентрации солей.

В таблицах 4 и 5 приведены концентрации породообразующих и сопутствующих элементов, до которых они не влияют на величину атомной абсорбции определяемых элементов. При использовании спектрофотометров других типов эти концентрации уточняются.

Если концентрация сопутствующих элементов в анализируемых растворах превышают указанные в таблицах, то используют следующие способы по устранению взаимных влияний элементов:

- градуировочные и анализируемые растворы уравнивают по концентрации мешающих элементов;
- используют градуировочные растворы, приготовленные из стандартных образцов состава (СОС), близких по составу к пробам;
- дополнительно разбавляют анализируемый раствор;
- уменьшают спектральную ширину щели во избежание наложения линий других элементов (таблица 9).

Методика не предусматривает отделение мешающих элементов.

Таблица 4

Допустимые концентрации породообразующих элементов в растворах не менее 0,7 М по соляной кислоте (пламя ацетилен-воздух)

Определяемый элемент, мкг/см^3	Концентрация оксидов элементов, мг/см^3								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO
Cu > 0,2	3	5	5	5	1	5	5	3	3
Cd > 0,2	3	3	5	5	1	3	4	-	3
Bi > 2,0	3	3	3	3	1	3	3	-	3
Sb > 5,0	2	2	2	2	1	3	3	2	2
Pb>2,0	3	3	3	3	1	3	3	3	2
Mn > 0,3	0,04	0,4	3	3	1	3	3	3	-
Mn > 0,3 *	1	2,8	-	-	-	-	-	-	-
Fe > 0,5	0,5	1	5	3	0,1	-	3	-	1
Fe > 0,5*	2	2	5	5	1	-	3	-	2
Ni > 0,5	2	3	5	5	1	2,5	5	-	3
Zn > 0,2	3	3	5	5	1	3	3	5	2
Co > 0,5	1	3	5	5	1	2,5	4		1

** Марганец и железо необходимо определять в присутствии 10 мг лантана в 1см^3 анализируемого раствора.*

Таблица 5

Допустимые концентрации сопутствующих элементов в растворах не менее 0,7М по соляной кислоте (пламя ацетилен-воздух)

Определяемый элемент, мкг/см^3	Сопутствующие элементы, мг/см^3								
	Cu	*Bi*	*Pb*	*Ni*	*Zn*	*Sn*	*Mo*	*Cr*	*Ba*
Cu > 0,2	-	0,5	2	1	2	1	1	1	2
Cd > 0,2	1	0,5	1	1	1	1	1	1	2
Bi > 2,0	0,5	-	2	0,5	1	2	0,5	-	0,1
Sb > 5,0	1	0,5	2	-	1	1	0,5	-	2
Pb>2,0	2	0,5	-	2	2	2	2	2	2
Ni > 0,5	1	0,5	1	1	1	0,5	0,2	1	2
Co > 0,5	1	0,5	-	2	1	0,5	1	2	0,5
Zn > 0,2	1	0,5	1	1	-	1	1	1	2
Mn > 0,3	1	0,5	2	-	1	1	1	2	2
Fe > 0,5	1	0,5	1	2	2	1	1	1	1

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении анализа следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям

пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

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

Примечания:

1. При эксплуатации сжатых и сжиженных газов следует руководствоваться инструкцией по технике безопасности.

2. Над горелкой спектрометра должен быть установлен вытяжной зонд.

3. Перед включением прибора необходимо проверить наличие воды в водяном затворе.

4. Необходимо строго соблюдать порядок подачи газов в спектрометрах: сначала подается воздух затем - горючий газ. Прекращение подачи газов проводится в обратном порядке.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
относительная влажность воздуха, %	30 – 80;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов их первичной переработки, отвалов, отходов строительного и

теплоэнергетического производства, золы растений осуществляется в соответствии с требованиями действующих нормативных и инструктивных документов или инструкций заказчика.

Отбор проб отходов минерального происхождения производят в соответствии с ПНД Ф 12.4.2.1-99.

Отбор проб почв осуществляется по ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 28168-89, донных отложений по ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-2003.

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 прибора к работе

Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе и оптимизацию условий анализа производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов и смесей для сплавления

9.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1

К объему бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа приливают равный объем концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Серная кислота, разбавленная 1:1

К объему бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа осторожно приливают равный объем концентрированной серной кислоты, охлаждают на воздухе, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:1

К объему бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 2,5 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 наливают 500 см^3 бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа, добавляют 210 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.5. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,7 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 наливают 500 см^3 бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа, добавляют 116 см^3 соляной кислоты 1:1, доводят бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа до метки и перемешивают. Срок хранения один год

9.2.6. Соляная кислота с молярной концентрацией 0,25 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 наливают 500 см^3 бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа, добавляют 100 см^3 2,5 М соляной кислоты, доводят бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа до метки и перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.7. Раствор лантана с массовой концентрацией 100 мг/см^3

Навеску 156 г азотнокислого лантана помещают в стакан на 400 см^3, растворяют в 200-250 см^3 не менее 0,7М или 2,5М соляной кислоты (см. п. 9.3.1.1.), переносят в мерную колбу на 500 см^3 (если нужно фильтруют), доливают той же кислотой до метки, перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

Навеску 59 г оксида лантана (III) помещают в стакан на 400 см^3, смачивают водой и постепенно небольшими порциями приливают 278 см^3 соляной кислоты 1:1. После растворения оксида лантана раствор фильтруют в мерную колбу на 500 см^3, доливают бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.8. Раствор лантана с массовой концентрацией 10 мг/см^3

100 см^3 раствора лантана с массовой концентрацией 100 мг/см^3 помещают в мерную колбу на 1000 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М (см. п. 9.3.1.1.), перемешивают. Раствор устойчив в течение 3 месяцев.

9.2.9. Смеси для сплавления

9.2.9.1. Смесь соды и буры (обезвоженной) 2:1

Буру ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) для обезвоживания помещают порциями по 8-10 г в фарфоровых чашках в муфельную печь. В течение двух часов поднимают температуру в муфеле до 300-400^{0}С и выдерживают буру при этой температуре в течение приблизительно четырех часов. Две весовые части соды и одну весовую часть обезвоженной буры тщательно истирают в яшмовой или фарфоровой ступке. На 300 г смеси добавляют 0,5 – 1,0 г азотнокислого калия. Полученную смесь тщательно перемешивают в стеклянной банке с притертой крышкой до однородного состояния. Срок годности один год.

9.2.9.2. Смесь пероксида натрия и соды (2:1)

Пероксид натрия и соду в соотношении 2:1 осторожно растирают в агатовой ступке. Готовится непосредственно перед употреблением.

9.3. Приготовление градуировочных растворов

9.3.1. Приготовление градуировочных растворов из металлов

9.3.1.1. Приготовление растворов А с концентрацией определяемого элемента 1000 мкг/см^3

Растворы А готовят в соответствии с таблицей 7 из металлов (по п. 3.4.). Срок хранения растворов 1 год. Если в пробе одновременно определяют все перечисленные элементы, то их атомно-абсорбционное определение проводят в растворе 2,5 М по HCl. Если определение сурьмы и висмута не требуется, то кислотность раствора пробы и градуировочных растворов может быть снижена до уровня не менее 0,7 М по HCl.

9.3.1.2. Приготовление раствора Б с концентрацией определяемых элементов 100 мкг/см^3

В мерную колбу на 500 см^3 помещают по 50,0 см^3 раствора А каждого определяемого элемента, кроме растворов сурьмы и висмута, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М и перемешивают.

Для приготовления раствора Б, содержащего сурьму и висмут, в мерную колбу на 500 см^3 помещают по 50 см^3 растворов А всех определяемых элементов, в том числе сурьмы и висмута и, если необходимо, то доводят до метки 2,5 М раствором соляной кислоты и перемешивают.

Срок хранения 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

Таблица 7

Приготовление градуировочных растворов А

Элемент	Навеска, г	Растворение (обработка кислотами при нагревании)	Объем раствора, $см^3$
Bi	0,500	20 $см^3$ HNO_3 (1:1), удаляют HNO_3, остаток растворяют в 10 $см^3$ *HCl* (1:1). Доливают до метки 2,5М *HCl*.	500
Cd	0,500	20 $см^3$ *HCl* (1:1) и несколько капель H_2O_2; если не растворится, то обработку повторяют, доливают до метки 2,5М *HCl*.	500
Cu	0,500	20 $см^3$ HNO_3 (1:1), удаляют HNO_3, остаток растворяют в 10 $см^3$ *HCl* (1:1). Доливают до метки 2,5М *HCl*.	500
Mn	0,500	20 $см^3$ HNO_3 (1:1), удаляют HNO_3, остаток растворяют в 10 $см^3$ *HCl* (1:1) + несколько капель H_2O_2; доливают до метки 2,5М *HCl*.	500
Ni	0,500	20 $см^3$ HNO_3 (1:1), удаляют HNO_3, остаток растворяют в 10 $см^3$ *HCl* (1:1), доливают до метки 2,5М *HCl*.	500
Pb	0,500	20 $см^3$ HNO_3 (1:1), удаляют HNO_3, остаток растворяют в 10 $см^3$ *HCl* (1:1), доливают до метки 2,5М *HCl*	500
Fe	1,000	20 $см^3$ *HCl* (1:1), доливают до метки 2,5М *HCl*	1000
Co	0,500	20 $см^3$ *HCl* (1:1), доливают до метки 2,5М *HCl*	500
Zn	1,000	20 $см^3$ *HCl* (1:1), доливают до метки 2,5М *HCl*	1000
Sb	0,500	50 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 упаривают досуха, растворяют в 10 $см^3$ HCl (1:1), доводят до метки 2,5М *HCl*	500

Примечание: *азотную кислоту удаляют во всех случаях двухкратной обработкой соляной кислотой (1:1) и упариванием раствора досуха.*

9.3.1.3. Приготовление раствора В с концентрацией определяемых элементов 10 мкг/$см^3$

В мерную колбу на 100 $см^3$ помещают 10,0 $см^3$ раствора Б, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М в зависимости от определяемых элементов и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

9.3.1.4. Приготовление раствора Г с концентрацией определяемых элементов 1 мкг/$см^3$

В мерную колбу на 100 $см^3$ помещают 10,0 $см^3$ раствора В, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М

в зависимости от определяемых элементов и перемешивают. Растворы готовят в день применения.

9.3.2. Градуировочные растворы из ГСО состава раствора меди, цинка, кадмия, висмута, свинца, сурьмы, кобальта, никеля, железа, марганца с аттестованным значением 1 мг/см^3.

Примечание: *при приготовлении градуировочных растворов из ГСО состава растворов определяемых элементов следует обращать внимание на фон в растворе и учитывать его при приготовлении.*

9.3.2.1. Приготовление раствора Б с концентрацией определяемых элементов 100 мкг/см^3 из ГСО состава раствора меди, цинка, кадмия, висмута, свинца, сурьмы, кобальта, никеля, железа, марганца

5 см^3 ГСО состава раствора каждого определяемого элемента, кроме сурьмы и висмута, переносят в мерную колбу на 50 см^3, разбавляют до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7М, перемешивают.

Для приготовления раствора Б, содержащего сурьму и висмут, в мерную колбу на 50 см^3 помещают по 5 см^3 ГСО состава раствора каждого элемента всех определяемых элементов, в том числе сурьмы и висмута и, если необходимо, то доводят до метки 2,5 М раствором соляной кислоты и перемешивают. В 1 см^3 раствора Б содержится 100 мкг каждого элемента.

Срок хранения 6 месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

9.3.2.2. Приготовление растворов В с концентрацией определяемых элементов 10 мкг/см^3

В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора Б, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М в зависимости от определяемых элементов и перемешивают. Раствор устойчив в течение 1 месяца. В 1 см^3 раствора содержится 10 мкг каждого элемента.

9.3.2.3. Приготовление растворов Г с концентрацией определяемого элемента 1 мкг/см^3

В мерную колбу на 100 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора В, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М в зависимости от определяемых элементов и перемешивают. Растворы готовят в день применения. В 1 см^3 раствора содержится 1 мкг каждого элемента.

9.4. Построение градуировочной характеристики

В мерные колбы на 100 см^3 вводят различные объемы рабочих растворов Б, В и Г, доливают объем раствора до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М в зависимости от определяемых элементов и перемешивают. Объемы рабочих растворов и массовая концентрация определяемых элементов в растворах приведены в таблице 8.

Растворы I-VI готовят в день применения, VII-XI устойчивы в течение месяца. Растворы хранят в плотно закрытых полиэтиленовых сосудах.

Градуировочную характеристику каждого элемента строят методом наименьших квадратов по результатам измерения абсорбции, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в градуировочном растворе (мкг/см^3), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции. Измерения абсорбции проводят, как указано в п. 10.2.

Таблица 8

Приготовление растворов для построения градуировочной характеристики

Номер раствора шкалы	Объем рабочего раствора, взятого для приготовления, см^3	Массовая концентрация элементов в градуировочных растворах, мкг/см^3
I	2,5 р-ра Г	0,025
II	5,0 р-ра Г	0,05
III	20,0 р-ра Г	0,20
IV	5,0 р-ра В	0,50
V	10,0 р-ра В	1,0
VI	20,0 р-ра В	2,0
VII	5,0 р-ра Б	5,0
VIII	8,0 р-ра Б	8,0
IX	10,0 р-ра Б	10,0
X	15,0 р-ра Б	15,0
XI	20,0 р-ра Б	20,0

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для растворов градуировки определяемого элемента следующих условий:

- при массовой концентрации градуировочных растворов от 0,025 мкг/см^3 до 2,0 мкг/см^3 включительно $|C - C_0| \le 0{,}06 \cdot C_0$

- при массовой концентрации градуировочных растворов свыше 2,0 мкг/см^3 до 20,0 мкг/см^3 включительно $|C - C_0| \le 0{,}03 \cdot C_0$

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

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации определяемого 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, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные характеристики.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении анализа объектов для определения массовой доли определяемых элементов выполняют следующие операции [3].

10.1. Разложение пробы

Абсолютно сухую навеску анализируемой пробы переводят в раствор одним из следующих способов: обрабатывают смесью кислот ($HCl + NHO_3$; $HF + HClO_4 + HNO_3$), сплавляют с пероксидом натрия, со смесью соды и буры или со смесью пероксида натрия и соды. При разложении анализируемого материала сплавлением уравнивают концентрацию солей в градуировочных и анализируемых растворах.

Применение того или иного метода разложения определяется особенностью состава анализируемого материала и поставленной задачей. Полное разложение навески с такими плавнями, как сода и бура, позволяет определить большую группу элементов. При разложении материала методом сплавления навеска не должна превышать 0,2 г во избежание возможного повреждения платины, полимеризации кремнекислоты и образования коллоидного раствора, а также большого матричного влияния от солей, содержащихся во флюсе и навеске.

Кислотные методы разложения позволяют использовать большую навеску, что снижает нижнюю границу определения. Однако при этом заметно возрастают неселективные помехи.

Материалы, содержащие сурьму, рекомендуется разлагать сплавлением пробы со смесью пероксида натрия и соды в тиглях из стеклоуглерода или обработкой смесью кислот (HF, HNO_3, H_2SO_4). Все остальные приведенные методы разложения не могут быть использованы либо ввиду летучести соединений сурьмы, либо ввиду возможного повреждения платины.

В анализируемых и в градуировочных растворах устанавливают одинаковую кислотность. Если определение сурьмы и висмута не требуется, кислотность должна быть не менее 0,7 М по соляной кислоте. При определении всех элементов, в том числе сурьмы и висмута, кислотность должна быть 2,5 М по соляной кислоте.

Если анализируются материалы с высоким содержанием органического вещества (почвы, донные отложения, илы, растения и т.п.), то перед разложением навеску пробы обжигают в муфельной печи при температуре $450-500°C$ в течение 3-4 часов до полного озоления пробы.

10.1.1. Разложение смесью соляной и азотной кислот

Разложение применяется при анализе полиметаллических руд и материалов с высоким содержанием железа, мышьяка и халькофильных элементов.

Навеску пробы массой 0,10 - 1,0 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) в зависимости от предполагаемого содержания элементов помещают в жаропрочный стакан на 100 $см^3$, приливают 15 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, накрывают стеклом, выдерживают 30 мин. на холоду. Затем нагревают до прекращения

выделения сероводорода, добавляют 5-10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и упаривают на плитке досуха. Приливают 10-15 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют два раза. Добавляют 30 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и кипятят до растворения солей. Если в растворе остался нерастворимый остаток, то раствор фильтруют в мерную колбу на 100 $см^3$, фильтр с остатком промывают 0,25 М соляной кислотой, высушивают. Затем фильтр озоляют в платиновом тигле в муфеле при температуре $650-700°C$, приливают 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты, упаривают досуха и сплавляют с 0,5 г смеси соды и буры (2:1).

Плав выщелачивают водой, приливают 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, нагревают до растворения солей, присоединяют к основному раствору и доливают до метки 0,25 М соляной кислотой.

При анализе руд, содержащих барий, ввиду возможной окклюзии свинца осадком сульфата бария, добавляют 0,5 г хлористого натрия, чтобы предупредить образование свободной серной кислоты. Раствор выпаривают почти досуха и далее поступают как описано выше. В этом случае градуировочные растворы должны содержать такое же количество хлористого натрия.

10.1.2. Разложение смесью фтористоводородной, хлорной и азотной кислот

Разложение применяется при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты и органических веществ.

Навеску пробы массой 0,10-1,0 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) в зависимости от предполагаемого содержания элементов помещают в платиновую чашку, приливают 10-20 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 7-10 $см^3$ хлорной кислоты, 3-6 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты. Чашку охлаждают, стенки чашки обмывают бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа и снова нагревают до выделения паров хлорной кислоты. Еще раз добавляют воды и нагревают до полного удаления хлорной кислоты. К остатку приливают 20 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 20 $см^3$ бидистиллированной воды или воды

для лабораторного анализа и нагревают. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

10.1.3. Разложение сплавлением со смесью соды и буры (2:1)

Разложение применяется при анализе проб разнообразного состава. Способ разложения не применим для анализа материала с высоким содержанием железа, мышьяка, свинца из-за возможного повреждения платиновой посуды.

Навеску пробы массой 0,10 - 0,20 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) помещают в платиновый тигель и перемешивают с 1,5 г смеси соды и буры (2:1). Тигель закрывают крышкой и помещают на 10-20 минут в силитовую печь, нагретую до $900-950°C$. Остывший тигель переносят в полиэтиленовый стакан на 250 $см^3$, приливают 40-50 $см^3$ горячей бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа и оставляют на ночь или выщелачивают, перемешивая на магнитной мешалке. После разрушения плава приливают при перемешивании 23 $см^3$ концентрированной соляной кислоты.

Если в осадок выпадает оксид марганца (IV), в раствор вводят несколько капель пероксида водорода и перемешивают. Если осадок полностью не растворяется, содержимое переносят в стеклянный стакан и растворяют осадок, осторожно нагревая, но не доводя до кипения.

Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа до метки, перемешивают.

10.1.4. Разложение сплавлением с пероксидом натрия

Разложение применяется для материалов разнообразного состава, в том числе с большим содержанием олова, сурьмы, молибдена, хрома, вольфрама и др.

Навеску пробы массой 0,10-0,20 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) и 1,0 г пероксида натрия помещают в предварительно прокаленный корундовый тигель, перемешивают, осторожно вращая тигель. Затем на 3-5 минут помещают на край муфельной печи, нагретой до $600-700°C$. Тигель вынимают, вращательным движением перемешивают и снова помещают в горячую зону печи на 2-3 минуты

до полного сплавления пробы. Тигель охлаждают, смачивают плав небольшим количеством бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа и закрывают тигель стеклом. После прекращения бурной реакции гидратации стекло снимают, обмывают водой и содержимое тигля переносят в стакан на 250 $см^3$. Тигель тщательно обмывают бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа, несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и снова водой. В раствор объемом 50-60 $см^3$ при энергичном помешивании (чтобы удержать кремнекислоту в растворе) вливают 22 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Если раствор окажется мутным, его нагревают до просветления (не кипятить!). Остывший прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа и перемешивают.

10.1.5. Разложение сплавлением со смесью пероксида натрия и соды (2:1)

Разложение применяется для сульфидных и мышьяковых руд, в том числе материалов, содержащих сурьму.

Навеску пробы массой 0,10 - 0,20 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) и 1,0-1,5 г смеси пероксида натрия и соды (2:1) помещают в тигель из стеклоуглерода и перемешивают, осторожно, вращая тигель. Затем тигель помещают на край муфельной печи, нагретой до $550-600°C$ и выдерживают 3-5 мин. Тигель вынимают, вращательным движением перемешивают его содержимое и ставят в горячую зону печи. Выдерживают тигель еще 2-5 минут при $550-600°C$.

При длительном пребывании в муфельной печи при высокой температуре изделия из стеклоуглерода быстро обгорают и разрушаются.

Сплавление заканчивают, когда дно тигля станет темно-вишневым, а материал разложится. Тигель охлаждают, смачивают плав небольшим количеством воды и закрывают стеклом. Сплав переводят в раствор, как описано в разделе 10.1.4.

10.1.6. Разложение смесью фтористоводородной, серной и азотной кислот

Разложение применяется для проб разнообразного состава, в том числе материалов, содержащих сурьму.

Навеску пробы массой 0,10 - 1,0 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) в зависимости от предполагаемого содержания элементов и помещают в платиновую чашку или тигель из стеклоуглерода, прибавляют 10-15 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 10-15 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1. Нагревают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Если образуется нерастворимый остаток, что говорит о присутствии в пробе большого количества силикатов, в раствор добавляют еще 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты и нагревают до появления паров серной кислоты.

Содержимое остатка обрабатывают водой 2-3 раза и упаривают досуха. Остаток растворяют в горячей 2,5 М соляной кислоте.

Полученный раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки 2,5 М соляной кислотой и перемешивают.

Примечание: *при подготовке пробы к анализу с использованием любого из вышеуказанных способов в ходе анализа проводят «холостой» опыт.*

10.2. Измерение атомного поглощения

Перед началом измерений прибор настраивают на режим измерения абсорбции одного из металлов в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора и таблицей 9.

В растворе, подготовленном одним из указанных способов, отбирают две аликвотные части и измеряют величину атомного поглощения резонансного излучения нейтральными атомами определяемого элемента в двух измерениях.

Раствор разбавляют раствором соляной кислотой с молярной концентрацией не менее 0,7 М или 2,5 М в зависимости от определяемых элементов таким образом, чтобы концентрация определяемого элемента находилась в диапазоне прямолинейной зависимости атомной абсорбции от концентрации (таблица 9).

Если в растворе присутствует кремнекислота, то при определении марганца и железа раствор должен содержать 10 мг лантана в 1 $см^3$.

Таблица 9

Основные условия атомно-абсорбционного определения элементов в пламени воздух-ацетилен

Элемент	Резонансная линия, нм	Характеристическая концентрация, мкг/см^3	Верхний предел линейной зависимости градуировочной характеристики, мкг/см^3
Cu	324,7	0,05	30
	216,2	0,9	100
Cd	228,3	0,05	15
Zn	213,8	0,02	10
Pb	283,3	0,5	30
Ni	232,0	0,3	15
	341,5	0,7	100
	352,5	2,0	200
Co	240,7	0,3	15
Sb	217,6	0,5	100
	231,1		15
Bi	223,0	0,5	30
Fe	248,3	0,2	20
	372,0	1,0	150
Mn	279,5	0,05	10

Величину атомного поглощения измеряют одним из трех методов:

10.2.1. Метод градуировочной характеристики применяют для обычных типовых определений при массовой доле элемента не более 5,0 %

При измерении абсорбции этим способом измеряют последовательно градуировочные и анализируемые растворы. Измерение повторяют дважды. После каждого измерения распыляют воду в течение 5-7 секунд. Через каждые десять (а для сурьмы – пять) измерений для контроля режима измеряют один-два градуировочных раствора. Если чувствительность определения изменилась, что может быть вызвано изменением условий измерения (давление и расход газа, цвет пламени, засорение распылителя и т.д.), то измеряют всю серию градуировочных растворов.

10.2.2. Метод ограничивающих растворов применяют для определения содержаний массовой доли элементов более 5,0 %

При измерении абсорбции этим способом предварительно устанавливают ориентировочную концентрацию элемента в растворе по методу градуировочной характеристики. Затем выбирают два градуировочных раствора, в одном из которых концентрация определяемого элемента незначительно ниже, а в другом – выше, чем в анализируемом растворе.

Растворы распыляют в пламя в следующей последовательности: градуировочный раствор с меньшей концентрацией элемента, анализируемый раствор и градуировочный раствор с большей концентрацией, чем в анализируемом растворе. Чтобы исключить влияние условий измерений, повторяют измерения в обратном порядке. Берут среднее арифметическое значение абсорбции из двух измерений. По значениям абсорбции двух градуировочных растворов строят градуировочную характеристику и находят концентрацию элемента в анализируемом растворе, учитывая величину абсорбции элемента в «холостом» опыте.

10.2.3. Метод добавок применяют при анализе материалов неизвестного состава

Этот метод исключает возможные ошибки, вызываемые различием валового состава растворов проб и градуировочных растворов, т.к. в качестве последних используются растворы пробы с добавками определяемого элемента.

Берут три одинаковые аликвотные части анализируемого раствора. К одной из них добавляют градуировочный раствор с содержанием определяемого элемента, близким к предполагаемому содержанию в анализируемом растворе; к другой – градуировочный раствор с содержанием элемента в два раза превышающем предполагаемое содержание в анализируемом растворе. Объем третьей аликвотной части уравнивают с объемом двух первых, добавляя раствор соответственно не менее 0,7 М или 2,5 М соляной кислоты. Величина абсорбции должна находиться на прямолинейном участке графика.

Для определения предельно низких концентраций этот метод неприемлем.

Результаты, полученные по двум растворам с разными добавками усредняют. Содержание определяемого элемента в пробе вычисляют по формуле 2, п. 11.2.

Формулой 2 можно пользоваться, если зависимость между концентрацией элемента в растворе и величиной атомного поглощения прямолинейна.

Если нет уверенности в существовании прямолинейности, результат получают графически.

Примечания:

1. В рабочих журналах регистрируются величина навески пробы, общий объём раствора, полученного при разложении пробы, результаты измерений абсорбции градуировочных растворов и соответствующая концентрация градуировочного раствора, результаты измерений анализируемых растворов, коэффициент,

показывающий, во сколько раз разбавлен раствор, концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочной характеристике, за вычетом результатов «холостого» опыта, концентрация элемента в градуировочных растворах с добавкой.

2. При анализе методом добавок в рабочих журналах регистрируют концентрации элементов в градуировочном растворе с добавкой, величина абсорбции элемента в растворе без добавки, величина абсорбции элемента в растворе с добавкой.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. Метод градуировочной характеристики и ограничивающих растворов

Массовую концентрацию определяемого элемента в растворе определяют по градуировочной характеристике, которую строят по результатам измерений абсорбции методом наименьших квадратов, откладывая по оси абсцисс – массовую концентрацию элемента в растворе для градуировки (мкг/см^3), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

Массовую долю элемента в пробе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V \cdot K}{H} \cdot 10^{-4}, \qquad (1)$$

где C - массовая доля определяемого элемента в пробе, %;

C_1 - массовая концентрация элемента в растворе, найденная по градуировочной характеристике, за вычетом результатов «холостого» опыта, мкг/см^3;

V - общий объём раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см^3;

K - коэффициент, показывающий, во сколько раз разбавлен раствор;

H - навеска пробы, г.

11.2. Метод добавок

По оси абсцисс откладывают массовую концентрацию элемента в градуировочных растворах, используемых для добавок, мкг/см^3 (концентрация элемента в растворе без добавки принимается за ноль). По оси ординат откладывают величину атомной абсорбции. Полученную прямую продлевают до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок соответствует содержанию элемента в анализируемом растворе (рисунок 1). Если график непрямолинеен, раствор разбавляют и снова готовят раствор с добавками меньшей концентрации.

Концентрацию элемента в анализируемом растворе можно также рассчитать по формуле:

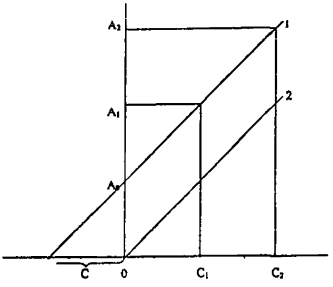
$$C = \frac{C_1 \cdot A_0}{A_1 - A_0}; \qquad C = \frac{C_2 \cdot A_0}{A_2 - A_0}, \tag{2}$$

где C - массовая концентрация элемента в растворе без добавки, мкг/см^3;
C_1, C_2 - массовая концентрация элемента в градуировочных растворах с добавкой, мкг/см^3;
A_0 - величина абсорбции элемента в растворе без добавки;
A_1, A_2 - величина абсорбции элемента в растворе с добавкой.

Результаты, полученные по двум растворам с разными добавками, усредняют.

Формулой (2) можно пользоваться, если зависимость между концентрацией элемента в растворе и величиной атомного поглощения прямолинейна.

Содержание элемента в пробе рассчитывают по формуле 1.



1. График, построенный по растворам с добавками
2. График, построенный по градуировочным растворам

Рисунок 1. График для определения концентрации элемента по методу добавок.

В случае необходимости результаты могут быть пересчитаны на исходную пробу с учетом ее влажности.

Примечание: *обработку результатов промежуточных измерений регистрируют и оформляют в электронном виде или на бумажном носителе.*

Если содержание элемента необходимо пересчитать на абсолютно-сухую навеску, то используют формулу:

$$C_{абс.сух} = C\frac{100}{100 - a}, \tag{3}$$

где a - содержание гигроскопической воды (массовая доля %), определенное высушиванием при 105 °С до постоянной массы.

11.3. Если в лабораторию поступила единичная проба и нет возможности выполнить внутренний приемочный контроль партии проб, то анализ выполняют из двух параллельных определений в условиях повторяемости (один метод, исполнитель, оборудование, лаборатория, в пределах короткого промежутка времени) и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости

$$|C_1 - C_2| \leq r$$

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 10. Выбор значения r проводят по величине

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

В случае превышения предела повторяемости, получают еще один результат. Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным значением массовой доли определяемого элемента не должно превышать предела повторяемости для трех измерений r(3):

$$|C_{max} - C_{min}| \leq r(3) = 3{,}31\sigma_r$$

Если условие выполняется, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое значение трех измерений, если не выполняется условие и нет возможности получить еще один результат, то в качестве окончательного результата используют медиану трех измерений (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.2).

11.4. Если в лабораторию поступила партия проб, за результат анализа проб принимают результат единичного определения массовой концентрации элемента в рабочей пробе при условии положительного внутреннего приемочного контроля партии в соответствии с п. 6 ОСТ 41-08-214-04. Нормативы внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице 10.

Таблица 10

Диапазон измерений, значения пределов внутрилабораторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений элементов, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа), D (при P=0,90), массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r (при P=0,95), массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R (при P=0,95), массовая доля, %
1	2	3	4
Cu			
От 0,00050 до 0,020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,16·C	0,10·C	0,19·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,12·C	0,07·C	0,14·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,08·C	0,05·C	0,10·C
св 5,00 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
Zn			
От 0,00050 до 0,0020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,68·C	0,40·C	0,80·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,63·C	0,37·C	0,75·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,42·C	0,25·C	0,50·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,11·C	0,06·C	0,13·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
Cd			
От 0,00050 до 0,0050 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,42·C	0,25·C	0,50·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,17·C	0,10·C	0,21·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,13·C	0,08·C	0,16·C
св 1,00 до 20,0 вкл.	0,11·C	0,06·C	0,13·C

1	2	3	4
Sb			
От 0,050 до 0,10 вкл.	0,44·C	0,26·C	0,53·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,10·C	0,06·C	0,12·C
Bi			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,37·C	0,22·C	0,44·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,28·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,20·C	0,12·C	0,24·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,16·C	0,10·C	0,19·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,15·C	0,09·C	0,18·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,14·C	0,08·C	0,17·C
Ni			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,54·C	0,32·C	0,64·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,22·C	0,13·C	0,27·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,17·C	0,10·C	0,20·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,12·C	0,07·C	0,14·C
Co			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,19·C	0,11·C	0,22·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,13·C	0,07·C	0,15·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,10·C	0,06·C	0,12·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
Pb			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,11·C	0,07·C	0,13·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C

1	2	3	4
Mn			
От 0,0010 до 0,0050 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,65·C	0,39·C	0,78·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,56·C	0,33·C	0,66·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,19·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,13·C	0,07·C	0,15·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,08·C	0,05·C	0,09·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,03·C	0,02·C	0,04·C
Fe			
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,63·C	0,37·C	0,75·C
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,54·C	0,32·C	0,64·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,35·C	0,21·C	0,42·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,13·C	0,08·C	0,16·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 14,0 вкл.	0,04·C	0,02·C	0,04·C

11.5. 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 $R = 2{,}77\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух анализов не превышает R, эти результаты считают согласующимися:

$$|C_1 - C_2| \le R.$$

Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 10. 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:

$$x \pm \Delta, \; P = 0{,}95,$$

где x – результат определения элемента, массовая доля, %,

Δ – показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

Значения Δ приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры анализа 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;

– внутрилабораторный контроль правильности в соответствии с п.п. 5, 6 ОСТ 41- 08-265-04 для обеспечения достоверности анализа;

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

13.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности

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 D (таблица 10).

Внутрилабораторную прецизионность признают удовлетворительной если:

$$D_k = |C_1 - C_2| \leq D$$

Выбор величины D проводят по среднеарифметическому значению двух результатов определений (C_1, C_2).

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

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Образцами для контроля точности являются стандартные образцы (МСО, ГСО, ОСО) 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 определения аттестованной характеристики в образце для контроля - C и его аттестованным значением - C_0, с нормативом контроля K.

Точность контрольного определения – C признают удовлетворительной, если:

$$|K_K| \leq K, \text{ где } K_K = C - C_0$$

Норматив контроля погрешности (точности) К вычисляют по формуле:

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta, \; P = 0{,}90.$$

где Δ – значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию определяемого элемента в образце для контроля. Значения Δ приведены в таблице 2. Выбор значения Δ проводят по значениям C_0.

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

При невыполнении условия $|K_K| \leq K$ эксперимент 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.

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.

13.3. Контроль стабильности результатов анализа

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. «Мир», М., 1976 год.

2. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. «Химия», Л., 1971 год.

3. Пятова В.Н., Воронкова М.А., Иванов Н.П. и др. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы, кобальта, никеля в горных породах и рудах. В кн. "Методы химического анализа минерального сырья". М: изд. ВИМСа, 1977. С. 96-109.

4. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск, Наука, 1986.

5. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. Л., Недра, 1981.

Часть 2. Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, руд и продуктов их первичной переработки для определения в них массовой доли висмута в диапазоне от 0,0020 до 0,010 % пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Приписанные характеристики погрешности результатов измерения массовой доли определяемых элементов приведены в таблице 1. Указанные погрешности соответствуют требованиям, установленным ОСТ 41-08-212-04 и принятым в МПР России.

Таблица 1

Диапазон измерения, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений висмута, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
От 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

3.1. Средства измерений

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр с дейтериевой лампой или с эффектом Зеемана для коррекции фона со спектральным диапазоном (190-860) нм и диапазоном измерений оптической плотности (0,01-2,0) Б и спектральными лампами, излучающие спектр определяемых элементов, типа AAnalyst, в государственном реестре СИ № 20780-01.
- Весы аналитические AS 220/C, I (специального) класса точности с дискретностью 0,1 мг и пределом погрешности ±0,5 мг по ГОСТ Р 53228. В государственном реестре СИ № 49689-12.
- Весы электронные лабораторные CAS MW-1200, II (высокого) класса точности с дискретностью 0,1 г и пределом допускаемой погрешности ±0,15 г по ГОСТ Р 53228. В государственном реестре СИ № 14805-00.
- Колбы мерные 2-50 (100, 250, 500, 1000)-2 по ГОСТ 1770.
- Пипетки мерные 1-2-5(10, 25) по ГОСТ 29169.
- Пипетки мерные 1-2-1-0,5 (1,0, 5,0) по ГОСТ 29227.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25) 2 кл. точности, по ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда

- Газ ацетилен технический в баллонах, снабженных редуктором по ГОСТ 5457.
- Газ пропан-бутан в баллонах, снабженных редуктором по ГОСТ 15860.
- Компрессор для получения сжатого воздуха или воздух сжатый в баллонах по ГОСТ 17433.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.
- Песчаная баня.
- Колбы конические КН-100-18 ТХС по ГОСТ 25336.
- Воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.

3.3 Стандартные образцы состава

– Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО) с аттестованным содержанием висмута, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). МСО, ГСО, ОСО должны быть близкими по составу и содержанию висмута к анализируемым пробам.

– Стандартные образцы состава раствора (МСО, ГСО) висмута с аттестованным значением 1 мг/см^3.

3.4 Реактивы и материалы

- Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461.
- Хлорная кислота 57%, хч по ТУ 6-09-2878.
- Аскорбиновая кислота, хч.
- Висмут металлический (99,99%) по ГОСТ 10928.
- Калия йодид, хч по ГОСТ 4232.
- Бутиловый эфир уксусной кислоты (бутилацетат), хч по ГОСТ 22300.
- Фильтры обеззоленные («белая лента»), диаметром 7 мм по ТУ 6-09-1678.
- Вода бидистиллированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, перегнанная повторно или пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20298) или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

Допускается использование других типов средств измерений, стандартных образцов, вспомогательного оборудования, посуды и реактивов, в том числе импортных и изготовленных по другой документации, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п.п. 3.1-.3.4.

4. МЕТОД АНАЛИЗА

Методика заключается в разложении анализируемого образца смесью кислот, отделении висмута от сопутствующих элементов и измерении поглощения резонансного излучения источника света нейтральными атомами висмута [1, 2].

Для переведения пробы в раствор ее обрабатывают смесью азотной и хлорной кислот.

Для отделения висмута от сопутствующих элементов проводят экстракцию йодидного комплекса висмута из 1 М раствора хлорной кислоты. В этих условиях висмут экстрагируется на 98-100 % [3].

Для атомизации соединений используются стехиометрические пламена воздух-ацетилен или воздух-пропан-бутан.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод.

7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
относительная влажность воздуха, %	30±80;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд и продуктов их первичной переработки 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 прибора к работе

Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе и оптимизацию условий анализа производят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов

9.2.1. Азотная кислота, разбавленная 1:1

К объему бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа приливают равный объем концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2. Хлорная кислота с молярной концентрацией 1 моль/дм^3

В мерную колбу на 1000 см^3 помещают небольшое количество бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа, добавляют 122 см^3 хлорной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Раствор йодида калия с массовой концентрацией 200 мг/см^3

20 г йодида калия помещают в мерную колбу на 100 см^3, растворяют в небольшом объеме бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа, доводят до метки бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа и перемешивают. Готовят в день применения.

9.2.4. Смесь азотной и хлорной кислоты (1:1)

К объему азотной кислоты приливают равный объем хлорной кислоты, перемешивают. Готовят в день применения.

9.3. Приготовление градуировочных растворов

9.3.1. Приготовление градуировочных растворов из металла

9.3.1.1. Приготовление раствора А с концентрацией висмута 1000 мкг/см^3

Навеску 0,25 г металлического висмута растворяют при нагревании в 10 см^3 азотной кислоты (1:1) и упаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 30 см^3 хлорной кислоты, переносят в мерную колбу на 250 см^3, доливают до метки бидистиллированной водой или водой для лабораторного анализа и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным, срок хранения в течение 6 месяцев.

9.3.1.2. Приготовление раствора Б с концентрацией висмута 100 мкг/см^3

В мерную колбу на 250 см^3 помещают 25,0 см^3 раствора А, доливают до метки 1М раствором хлорной кислоты и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным, срок хранения в течение 3 месяцев.

9.3.1.3. Приготовление раствора В с концентрацией висмута 10 мкг/см^3

В мерную колбу на 250 см^3 помещают 25,0 см^3 раствора Б, доводят до метки 1 М раствором хлорной кислоты и перемешивают. Раствор должен быть прозрачным, срок хранения в течение 1 месяца.

9.3.2 Приготовление градуировочных растворов из ГСО состава раствора висмута с концентрацией 1 мг/см^3.

5 см^3 ГСО состава раствора висмута переносят в мерную колбу на 50 см^3, разбавляют до метки 1 М раствором $HClO_4$, перемешивают. Срок хранения 3 месяца. Раствор содержит 100 мкг в 1 см^3.

9.4. Построение градуировочной характеристики

В мерные колбы на 100 см^3 помещают указанные в таблице 2 объемы раствора В, доливают до метки 1 М раствором хлорной кислоты и перемешивают. Растворы готовят в день применения.

Для экстракционного концентрирования в мерные колбы с притертой пробкой на 100 см^3 помещают 50 см^3 приготовленных растворов, добавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты, 1 см^3 раствора йодида калия с массовой концентрацией 200 мг/см^3 и перемешивают. Прибавляют 5 см^3 бутилацетата и энергично встряхивают в течение 3-х минут. Растворы переливают в мерные колбы на 50 см^3 и после расслоения фаз в экстракте, который находится в верхней части колбы, измеряют величину атомного поглощения, как указано в п.10.2.

Массовые концентрации висмута в полученных экстрактах приведены в таблице 2.

Градуировочную характеристику строят по результатам измерения атомного поглощения методом наименьших квадратов, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в градуировочном растворе (мкг/см^3), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

Экстракты готовят в день применения.

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов

Номер раствора	Объем раствора В, см^3	Массовая концентрация висмута в исходных растворах для экстракции, мкг/см^3	Массовая концентрация висмута в экстрактах, мкг/см^3
1	0,25	0,025	0,25
2	0,50	0,05	0,5
3	1,0	0,1	1,0
4	2,5	0,25	2,5
5	5,0	0,5	5,0
6	10	1,0	10,0
7	25	2,5	25,0

9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|C - C_0| \le 0{,}06 \cdot C_0$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации висмута в растворе для градуировки, мкг/см^3;

C_0 - аттестованное значение массовой концентрации висмута 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, что может быть вызвано изменением условий анализа (давления и расхода газа, засорением распылителя и т.д.), выясняют причины нестабильности. После устранения несоответствий готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новые градуировочные характеристики.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении анализа объектов для определения массовой доли висмута выполняют следующие операции.

10.1. Разложение пробы

Навеску пробы 0,10-1,0 г (результат взвешивания массы навески анализируемой пробы вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с четырьмя цифрами после запятой) в зависимости от предполагаемого содержания висмута помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 100 $см^3$, смачивают водой, приливают 10-20 $см^3$ смеси азотной и хлорной кислоты (1:1) и нагревают на песчаной бане. Содержимое колбы упаривают до 2-3 $см^3$, соли растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды или воды для лабораторного анализа (при нагревании до кипения), переносят вместе с остатком в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки 1 М раствором хлорной кислоты. После отстаивания или фильтрования раствора аликвотную часть (50 $см^3$) его переносят в колбу с притертой пробкой на 100 $см^3$. К раствору добавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты, 1 $см^3$ раствора йодида калия с концентрацией 200 мг/$см^3$ и перемешивают. Затем прибавляют 5 $см^3$ бутилацетата и энергично встряхивают колбу в течение 3-х минут. Полученный раствор переливают в мерную колбу на 50 $см^3$ и после расслоения фаз в поднявшемся в горло колбы экстракте измеряют величину атомного поглощения висмута. По ходу анализа ведут «холостой» опыт.

10.2. Измерение атомной абсорбции

Величину абсорбции висмута измеряют на атомно-абсорбционном спектрофотометре по наиболее чувствительной резонансной линии, длина волны аналитической спектральной линии для определения висмута равна 223,1 нм

Режим горения пламени должен быть таким, чтобы получилось устойчивое прозрачное пламя с резким внутренним конусом.

Режим горения пламени устанавливают по бутилацетату.

Величину атомной абсорбции висмута измеряют по методу градуировочной характеристики.

При измерении абсорбции этим способом последовательно распыляют в пламя экстракты градуировочных и анализируемых растворов. Для каждого экстракта проводят не менее двух измерений. Через каждые десять измерений для контроля режима измеряют один-два экстракта градуировочных раствора (п. 9.3). Массовую концентрацию висмута в растворе определяют по градуировочной характеристике.

Примечание: *в рабочих журналах регистрируются величина навески пробы, объем экстракта пробы объем аликвотной части раствора, взятой для экстракции, общий объём раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), величина атомной абсорбции экстракта градуировочного раствора и соответствующая им концентрация в градуировочном растворе, величина атомной абсорбции экстракта анализируемого раствора, концентрация висмута в экстракте, найденное по градуировочной характеристике, за вычетом результатов «холостого» опыта.*

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения содержания висмута проводится следующим образом:

11.1. Метод градуировочнй характеристики

Массовую концентрацию висмута в растворе определяют по градуировочной характеристике, которую строят по результатам измерений абсорбции методом наименьших квадратов, откладывая по оси абсцисс – массовую концентрацию висмута в экстракте (мкг/см^3), по оси ординат – соответствующую величину атомной абсорбции.

Массовую долю (%) висмута в пробе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V_{эк} \cdot V}{H \cdot V_{ан}} \cdot 10^{-4}, \quad (4)$$

где C_1 - массовая концентрация висмута в экстракте, найденное по градуировочной характеристике, за вычетом результатов «холостого» опыта, мкг/ см^3;

V - общий объём раствора, полученного при разложении пробы (объем мерной колбы), см^3;

$V_{ан}$ - объём аликвотной части раствора, взятый для экстракции, см^3;

$V_{эк}$ - объем экстракта пробы, см^3;

H - навеска пробы, г.

Примечание: *обработку результатов промежуточных измерений регистрируют и оформляют в электронном виде или на бумажном носителе.*

Если содержание элемента необходимо пересчитать на абсолютно-сухую навеску, то используют формулу:

$$C_{абс.сух} = C \frac{100}{100 - a}, \quad (5)$$

где a - содержание гигроскопической воды (массовая доля %), определенное высушиванием при 105 °С до постоянной массы.

11.2. Если в лабораторию поступила единичная проба и нет возможности выполнить внутренний приемочный контроль партии проб, то анализ выполняют из двух параллельных определений в условиях повторяемости (один метод, исполнитель, оборудование, лаборатория, в пределах короткого промежутка времени) и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости

$$|C_1 - C_2| \le r$$

Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3. Выбор значения r проводят по величине $\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$.

В случае превышения предела повторяемости, получают еще один результат. Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным значением массовой доли определяемого элемента не должно превышать предела повторяемости для трех измерений r(3):

$$|C_{max} - C_{min}| \le r(3) = 3{,}31\sigma_r$$

Если условие выполняется, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое значение трех измерений, если не выполняется условие и нет возможности получить еще один результат, то в качестве окончательного результата используют медиану трех измерений (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.2)

11.3. Если в лабораторию поступила партия проб, за результат анализа проб принимают результат единичного определения массовой концентрации элемента в рабочей пробе при условии положительного внутреннего приемочного контроля партии в соответствии с п. 6 ОСТ 41-08-214-04. Нормативы внутрилабораторной прецизионности приведены в таблице 3.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов внуртилабораторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений висмута, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа), D (при P=0,90), массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r (при P=0,95), массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R (при P=0,95), массовая доля, %
От 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,70·С	0,42·С	0,83·С
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,63·С	0,37·С	0,75·С

11.4. 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 $R = 2{,}77\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух анализов не превышает R, эти результаты считают согласующимися:

$$|C_1 - C_2| \le R.$$

Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 3. 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:

$$x \pm \Delta, \; P = 0{,}95,$$

где x – результат определения висмута, массовая доля, %;

Δ – показатель точности применяемой методики количественного химического анализа.

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

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры анализа 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;

– внутрилабораторный контроль правильности в соответствии с п.п. 5, 6 ОСТ 41- 08-265-04 для обеспечения достоверности анализа;

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

13.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности

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 D (таблица 3).

Внутрилабораторную прецизионность признают удовлетворительной если:

$$D_k = |C_1 - C_2| \leq D$$

Выбор величины D проводят по среднеарифметическому значению двух результатов определений (C_1, C_2).

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

13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Образцами для контроля точности являются стандартные образцы (МСО, ГСО, ОСО) 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 определения аттестованной характеристики в образце для контроля - C и его аттестованным значением - C_0, с нормативом контроля K.

Точность контрольного определения – C признают удовлетворительной, если:

$$|K_K| \leq K, \text{ где } K_K = C - C_0$$

Норматив контроля погрешности (точности) К вычисляют по формуле:

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta, \; P = 0{,}90.$$

где Δ – значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию определяемого элемента в образце для контроля. 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 $|K_K| \leq K$ эксперимент 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.

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.

13.3. Контроль стабильности результатов анализа

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. «Мир», М., 1976 год.
2. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. «Химия», Л., 1971 год.
3. Бажов А.С., Соколова Е.А. Исследование в области химических и физических методов анализа минерального сырья, вып. 5, Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1976 год.

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики количественного химического анализа

№ 155-01.00115-2013-2015

Методика количественного химического анализа

Часть 1. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли Cu (0,00050-20,0) %, Cd (0,00050-20,0) %, Zn (0,00050-20,0) %, Pb (0,020-20,0) %, Ni (0,0050-10,0) %, Co (0,0050-10,0) %, Sb (0,050-10,0) %, Bi (0,020-10,0) %, Fe (0,010-14,0) %, Mn (0,0010-20,0) %

Часть 2. Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли Bi (0,0020-0,10) %

Разработчик

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС») 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.31

Обозначение

НСАМ 155-ХС. Часть 1. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и нерудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды атомно-абсорбционным методом,
Часть 2. Определение висмута в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным экстракционно-атомно-абсорбционным методом, 2015 г., на 53 листах

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

Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы, экспериментальных и теоретических исследований материалов по разработке методики количественного химического анализа

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

Приложение: Метрологические характеристики методики количественного химического анализа на 7 листах.

Дата выдачи свидетельства: « 27 » мая 2015 г.
Срок действия до: « 27 » мая 2020 г.

УТВЕРЖДЕНО
Первый заместитель генерального директора ФГУП «ВИМС» А.А. Рогожин
Главный метролог ФГУП «ВИМС» М.И. Лебедева

Главный метролог
ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Приложение к свидетельству № 155-01.00115-2013-2015
об аттестации методики количественного химического анализа

1.1. Диапазон измерения, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95 (часть 1 методики)

Диапазон измерений определяемых элементов, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
1	2	3	4
Cu			
От 0,00050 до 0,020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,07·C	0,14·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,02·C	0,05·C	0,10·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,018·C	0,035·C	0,07·C
св 5,00 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C
Zn			
От 0,00050 до 0,0020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,29·C	0,57·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,18·C	0,35·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,023·C	0,046·C	0,09·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,06·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C

1	2	3	4
Cd			
От 0,00050 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,09·C	0,18·C	0,35·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,26·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,038·C	0,075·C	0,15·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,029·C	0,057·C	0,11·C
св 1,00 до 20,0 вкл.	0,023·C	0,046·C	0,09·C
Sb			
От 0,050 до 0,10 вкл.	0,10·C	0,19·C	0,37·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,25·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,022·C	0,043·C	0,08·C
Bi			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,08·C	0,16·C	0,31·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,06·C	0,12·C	0,24·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,05·C	0,10·C	0,20·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,043·C	0,086·C	0,17·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,035·C	0,070·C	0,14·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,033·C	0,065·C	0,13·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,030·C	0,060·C	0,12·C
Ni			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,13·C	0,25·C	0,49·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,12·C	0,23·C	0,45·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,13·C	0,25·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,048·C	0,096·C	0,19·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,036·C	0,071·C	0,14·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,025·C	0,050·C	0,10·C
Co			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,04·C	0,08·C	0,16·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,027·C	0,054·C	0,11·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,022·C	0,043·C	0,08·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C

1	2	3	4
Pb			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,07·C	0,14·C	0,27·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,034·C	0,068·C	0,13·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,024·C	0,047·C	0,09·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,011·C	0,021·C	0,04·C
Mn			
От 0,0010 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,28·C	0,55·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,12·C	0,24·C	0,47·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,11·C	0,21·C	0,41·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,09·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,04·C	0,08·C	0,16·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,027·C	0,054·C	0,11·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,017·C	0,034·C	0,07·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,014·C	0,028·C	0,05·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,010·C	0,020·C	0,04·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,007·C	0,014·C	0,03·C
Fe			
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,12·C	0,23·C	0,45·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,10·C	0,20·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,08·C	0,15·C	0,29·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,06·C	0,11·C	0,22·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,04·C	0,09·C	0,18·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,028·C	0,056·C	0,11·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,015·C	0,030·C	0,06·C
св 10,0 до 14,0 вкл.	0,008·C	0,016·C	0,03·C

1.2. Диапазон измерения, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95 (часть 2 методики)

Диапазон измерений висмута, массовая доля, %	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, массовая доля, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, массовая доля, %	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ, массовая доля, %
От 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,15·C	0,30·C	0,59·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,14·C	0,27·C	0,53·C

2.1. Диапазон измерений, значения пределов внутрилабороторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости (часть 1 методики)

Диапазон измерений элементов, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа), *D* (при *P*=0,90), массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), *r* (при P=0,95), массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), *R* (при P=0,95), массовая доля, %
1	2	3	4
Cu			
От 0,00050 до 0,020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,16·C	0,10·C	0,19·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,12·C	0,07·C	0,14·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,08·C	0,05·C	0,10·C
св 5,00 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
Zn			
От 0,00050 до 0,0020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,68·C	0,40·C	0,80·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,63·C	0,37·C	0,75·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,42·C	0,25·C	0,50·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,11·C	0,06·C	0,13·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C

1	2	3	4
Cd			
От 0,00050 до 0,0050 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,42·C	0,25·C	0,50·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,17·C	0,10·C	0,21·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,13·C	0,08·C	0,16·C
св 1,00 до 20,0 вкл.	0,11·C	0,06·C	0,13·C
Sb			
От 0,050 до 0,10 вкл.	0,44·C	0,26·C	0,53·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,10·C	0,06·C	0,12·C
Bi			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,37·C	0,22·C	0,44·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,28·C	0,17·C	0,33·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,23·C	0,14·C	0,28·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,20·C	0,12·C	0,24·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,16·C	0,10·C	0,19·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,15·C	0,09·C	0,18·C
св 2,00 до 10,0 вкл.	0,14·C	0,08·C	0,17·C
Ni			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,58·C	0,35·C	0,69·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,54·C	0,32·C	0,64·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,30·C	0,18·C	0,36·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,22·C	0,13·C	0,27·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,17·C	0,10·C	0,20·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,12·C	0,07·C	0,14·C
Co			
От 0,0050 до 0,010 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,19·C	0,11·C	0,22·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,13·C	0,07·C	0,15·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,10·C	0,06·C	0,12·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 1,00 до 10,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C

1	2	3	4
Pb			
От 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,05 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,33·C	0,19·C	0,39·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,16·C	0,09·C	0,19·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,11·C	0,07·C	0,13·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
Mn			
От 0,0010 до 0,0050 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,65·C	0,39·C	0,78·C
св 0,010 до 0,020 вкл.	0,56·C	0,33·C	0,66·C
св 0,020 до 0,050 вкл.	0,49·C	0,29·C	0,58·C
св 0,050 до 0,10 вкл.	0,40·C	0,24·C	0,47·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,19·C	0,11·C	0,22·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,13·C	0,07·C	0,15·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,08·C	0,05·C	0,09·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,05·C	0,03·C	0,06·C
св 10,0 до 20,0 вкл.	0,03·C	0,02·C	0,04·C
Fe			
От 0,010 до 0,020 вкл.	0,70·C	0,42·C	0,83·C
св. 0,020 до 0,050 вкл.	0,63·C	0,37·C	0,75·C
св. 0,050 до 0,10 вкл.	0,54·C	0,32·C	0,64·C
св 0,10 до 0,20 вкл.	0,47·C	0,28·C	0,55·C
св 0,20 до 0,50 вкл.	0,35·C	0,21·C	0,42·C
св 0,50 до 1,00 вкл.	0,26·C	0,15·C	0,30·C
св 1,00 до 2,00 вкл.	0,21·C	0,12·C	0,25·C
св 2,00 до 5,00 вкл.	0,13·C	0,08·C	0,16·C
св 5,00 до 10,0 вкл.	0,07·C	0,04·C	0,08·C
св 10,0 до 14,0 вкл.	0,04·C	0,02·C	0,04·C

2.2. Диапазон измерений, значения пределов внутрилабороторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости (часть 2 методики)

Диапазон измерений висмута, массовая доля, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа), D (при P=0,90), массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r (при P=0,95), массовая доля, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R (при P=0,95), массовая доля, %
От 0,0020 до 0,0050 вкл.	0,70·С	0,42·С	0,83·С
св 0,0050 до 0,010 вкл.	0,63·С	0,37·С	0,75·С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

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

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

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

Заказ №44 Доп. тираж 5 экз.

РИС ВИМС, 2015

gost.e-ecolog.ru