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

Спектральные методы
Методика № 130 - С

СЕРЕБРО

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

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

(редакция 2016 г.)

Отраслевая методика III, IV категории точности

Москва, 2016

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Спектральные методы
Методика № 130 - С

СЕРЕБРО

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

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

(редакция 2016 г.)

Отраслевая методика III, IV категории точности

Москва, 2016

Информация об отмененной редакции:

НСАМ № 130-С (редакция 2010 г.)	Определение серебра в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным атомно-абсорбционным методом
РАЗРАБОТАНА:	Центральным научно-исследовательским геологоразведочным институтом цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ)
РАССМОТРЕНА И РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:	Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) (протокол № 24 от 29.11.1973 г.)

Информация о пересмотренной и актуализированной редакции:

НСАМ № 130-С (редакция 2016 г.)	**Определение серебра в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным атомно-абсорбционным методом**
ДОПОЛНЕНА И АКТУАЛИЗИРОВАНА:	ФГУП «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов», ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)
ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ:	20.04.2016 г.
ВЗАМЕН:	НСАМ № 130-С (редакция 2010 г.)
УТВЕРЖДЕНА:	Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России

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

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

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

Тел. +7 (495) 950-31-85

Главный метролог ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Содержание

1 Назначение и область применения методики 4
2 Характеристика погрешности измерений 4
3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы 5
3.1 Средства измерений 5
3.2 Вспомогательное оборудование, посуда 5
3.3 Стандартные образцы состава 5
3.4 Реактивы и материалы 6
4 Метод анализа 6
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
6 Требования к квалификации оператора 7
7 Условия выполнения анализа 8
8 Отбор, подготовка и хранение проб 8
9 Подготовка к выполнению анализа 8
10 Выполнение анализа 11
11 Обработка (вычисление) результатов анализа 13
12 Оформление результатов анализа 15
13 Контроль качества результатов анализа 15
Литература 17

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, руд, минералов разнообразного состава и продуктов их первичной переработки для определения в них массовой доли серебра в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-1}$ % (0,20 – 2000 г/т) пламенным атомно-абсорбционным методом.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Пределы допускаемой погрешности измерений содержания серебра приведены в таблице 1.

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

Таблица 1 – Пределы допускаемой погрешности измерений содержания серебра.

Диапазон измерений серебра, г/т	Допустимое относительное среднее квадратическое отклонение $\sigma_{д,г}$, %	Предел допускаемой погрешности измерений в относительных единицах $\pm\delta$ (P=0,95), %	Категория точности
От 0,20 до 0,50 вкл.	30	59	III
св. 0,50 до 2,0 вкл.	25	49	III
св. 2,0 до 5,0 вкл.	20	39	III
св. 5,0 до 10,0 вкл.	18	35	III
св. 10,0 до 20,0 вкл.	15	29	III
св. 20,0 до 50,0 вкл.	12	24	III
св. 50,0 до 100 вкл.	9,0	18	III
св. 100 до 200 вкл.	7,0	14	III
св. 200 до 500 вкл.	5,0	9,8	III
св. 500 до 2000 вкл.	5,0	9,8	IV

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 пламенной атомизацией и укомплектованный спектральной лампой с полым катодом, излучающей спектр серебра (например, типа AAnalyst, КВАНТ и др.).
- Весы аналитические лабораторные с пределом допускаемой погрешности не более ±1,0 мг, I (специального) класса точности по ГОСТ Р 53228.
- Весы аналитические лабораторные с пределом допускаемой погрешности не более ±50 мг, II (высокого) класса точности по ГОСТ Р 53228.
- Пипетки мерные 1-2-1-0,5(1, 2, 5) по ГОСТ 29227.
- Пипетки мерные 1-2-5(10, 50) по ГОСТ 29169.
- Колбы мерные 1-50(100, 200, 250, 500)-2 по ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5(10, 25, 50, 100)-2 по ГОСТ 1770.

3.2 Вспомогательное оборудование, посуда

- Газ ацетилен в баллонах по ГОСТ 5457, снабженных редуктором или газ пропан-бутан в баллонах по ГОСТ 52087.
- Компрессор для получения сжатого воздуха или воздух сжатый в баллонах.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.
- Колбы конические с притертой пробкой КН-1-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336.
- Воронки ВФ-1-56 (75) - 140 (175) ХС по ГОСТ 25336.

3.3 Стандартные образцы состава

- Стандартные образцы состава (МСО, ГСО, ОСО, СОП) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием серебра установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 1). МСО, ГСО, ОСО, СОП, АС должны быть близкими по составу и содержанию

определяемых элементов к анализируемым пробам. В приложении 1 представлены рекомендуемые стандартные образцы состава.

- Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора серебра с аттестованным значением серебра 1,0 мг/см^3 и погрешностью не более 1% при доверительной вероятности Р=0,95.

3.4 Реактивы и материалы

- Азотная кислота чда по ГОСТ 4461.
- Соляная кислота чда по ГОСТ 3118.
- Калий йодистый чда по ГОСТ 4232.
- Серебро марки Ср 99,99 по ГОСТ 6836-2002.
- Изоамиловый спирт ч по ТУ 6-09-14-1907-76.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 9 см по ТУ 6-09-1678-95.

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

4 МЕТОД АНАЛИЗА

Атомно-абсорбционный метод определения серебра в минеральном сырье [1,2] заключается в кислотном разложении пробы, распылении полученного раствора в воздушно-пропановое или воздушно-ацетиленовое пламя и измерении поглощения излучения резонансной линии серебра образующимися в пламени свободными атомами серебра. При низких содержаниях серебра (< 10 г/т) проводят предварительное химическое концентрирование его с помощью экстракции при соотношении водной и органической фаз 10:1. Серебро извлекают в виде комплексного иодида из солянокислой среды изоамиловым спиртом, а затем распыляют экстракт в пламя.

Для измерения атомного поглощения допускается использовать любой атомно-абсорбционный спектрофотометр. В качестве источника резонансного излучения применяют лампу с полым катодом из серебра. Допускается проводить

измерения без коррекции неселективного поглощения.

Определению серебра не мешает присутствие значительных количеств следующих элементов: Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd, Mn, Bi, Hg, As, Sn, Mo, W при содержании каждого из них до 2%; Na, K, Mg при содержании до 5%; Al, Ca, Fe до 20% включительно.

***Примечание:** При больших содержаниях каждого элемента помехи незначительны (не более 5-6%$_{отн}$) и могут быть устранены уменьшением навески пробы.*

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

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

Перед выполнением анализа оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

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

8 ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб 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

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра 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 дистиллированной воды приливают равный объем азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.2 Соляная кислота, разбавленная 1:4

К четырем объемам дистиллированной воды приливают один объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3 Соляная кислота, разбавленная 1:10

К десяти объемам дистиллированной воды приливают один объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4 Калий йодистый, 10%-ный водный раствор

10 г соли растворяют в 90 г дистиллированной воды, перемешивают. Готовят в день применения.

9.2.5 Смесь соляной и азотной кислот (3:1)

К трем объемам соляной кислоты приливают один объем азотной кислоты, перемешивают. Готовят в день применения.

9.3 Приготовление градуировочных растворов серебра

9.3.1 Приготовление градуировочного раствора А

Навеску 0,1000 г чистого серебра (99,99%) растворяют при умеренном нагревании в 10 $см^3$ азотной кислоты 1:1. Приливают 20-25 $см^3$ дистиллированной воды и 100-120 $см^3$ соляной кислоты (до полного растворения образующегося хлорида серебра). Раствор переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ и доливают до метки соляной кислотой 1:4. 1 $см^3$ раствора А содержит 200 мкг серебра. Раствор хранят в темном месте в течение 1 года.

9.3.2 Приготовление градуировочного раствора Б

Переносят пипеткой 2 $см^3$ раствора А в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки соляной кислотой 1:4. 1 $см^3$ раствора Б содержит 4 мкг серебра. Раствор хранят в темном месте в течение 3 месяцев.

Примечание: *допускается приготовление растворов А и Б из ГСО состава раствора серебра с аттестованным значением 1 мг/$см^3$. При приготовлении градуировочных растворов из ГСО состава растворов следует обращать внимание на фон в растворе и учитывать его при приготовлении.*

9.4 Построение градуировочных характеристик

Для определения серебра при содержании его от 0,2 до 5 мкг в 1 $см^3$ раствора.

В мерные колбы на 200 $см^3$ помещают 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 5 $см^3$ раствор с концентрацией 200 мкг/$см^3$ (приготовленные по п. 9.3.1), доливают до метки соляной кислотой 1:4 и тщательно перемешивают. Полученные растворы содержат 0,2; 0,5; 1; 2; 4; 5 мкг серебра в 1 $см^3$. Растворы устойчивы в течение двух месяцев.

Для определения серебра при содержании его от 0,01 до 0,2 мкг в 1 $см^3$ раствора.

В мерные колбы на 100 $см^3$ помещают 0,5; 1; 2; 4; 5 $см^3$ раствор с концентрацией 4 мкг/$см^3$ (приготовленные по п. 9.3.2), доливают до метки соляной кислотой 1:10 и тщательно перемешивают. Полученные растворы, содержащие 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,2 мкг серебра в 1 $см^3$ переносят в конические колбы с притертыми пробками вместимостью 250 $см^3$, приливают пипеткой 1 $см^3$ 10%-ного раствора йодида калия, 10 $см^3$ изоамилового спирта и энергично встряхивают в течение двух минут. Снова переносят растворы в те же мерные колбы на 100 $см^3$. После расслоения фаз отделяют верхний органический слой. Изоамиловый спирт частично растворяется в водной фазе (~ 3 $см^3$ в 100 $см^3$ солянокислого раствора), поэтому объемы получаемых экстрактов составляют около 7 $см^3$. Так как такие же потери спирта имеют место при экстрагировании серебра из анализируемых растворов, условно считают, что полученные градуировочные растворы содержат 0,2; 0,4; 0,8; 1,6: 2,0 мкг серебра в 1 $см^3$. Растворы пригодны для работы в течение трех дней.

Измерение абсорбции образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочной характеристики абсорбцию каждого раствора измеряют три раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных при следующих условиях: аналитическая линия серебра – 328,06 нм. Измерения выполняют в соответствии с инструкцией к используемому прибору.

При анализе больших партий проб градуировочные растворы фотометрируют через каждые 30 минут.

Характеристики строят в координатах A и C, где

A - атомное поглощение в единицах оптической плотности;

C - значение концентрации серебра в градуировочном растворе или экстракте градуировочных растворов, мкг/$см^3$.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

$$|C - C_0| \le 0{,}04 \cdot C_0 \ ,$$

где C – результат контрольного измерения массовой концентрации серебра в растворе для градуировки;

C_0 – установленное значение массовой концентрации серебра в растворе для градуировки.

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 и устраняют их. После устранения несоответствий при необходимости готовят новые градуировочные растворы, по которым строят новую градуировочную характеристику.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении анализа объектов для определения содержания серебра выполняют следующие операции.

10.1 Определение серебра без экстракционного концентрирования

Навеску пробы (см. таблицу 2), растертую до 0,074 мм (200 меш), помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и приливают 20-25 $см^3$ свежеприготовленной царской водки. Колбу закрывают воронкой и умеренно нагревают на плитке, периодически встряхивая.

Примечание: При анализе сплошных сульфидных руд навеску предварительно обрабатывают царской водкой на холоду в течение 1-2 часов.

Через час воронку снимают, доливают 5-10 $см^3$ царской водки, перемешивают и упаривают до влажных солей. Для удаления оксидов азота приливают 10 $см^3$ соляной кислоты, снова упаривают до влажных солей. Приливают 20 $см^3$ соляной кислоты 1:4, кипятят 2-3 минуты, охлаждают и фильтруют через плотный фильтр в

мерную колбу на 100 или 250 $см^3$, в зависимости от предполагаемого содержания серебра. Колбу, в которой растворялась навеска, и осадок на фильтре промывают соляной кислотой 1:4 и этой же кислотой доливают раствор до метки. Для проб с содержанием менее 100 г/т допускается вместо соляной кислоты 1:4 на всех операциях (растворение солей, промывание колбы и осадка на фильтре, доведение до метки) применять соляную кислоту 1:10.

Таблица 2 – Рекомендуемые навески и разбавления

Предполагаемое содержание серебра, г/т	Навеска, г	Объем раствора, $см^3$
10 – 20	5,0	100
20 – 80	2,0	100
80 – 400	1,0	100
400 – 2000	0,5	250

Примечания:

1) Результат взвешивания массы навески анализируемой пробы от 1,0 до 5,0 г вносится в рабочий журнал (рабочий лист) и используется в дальнейших расчетах с двумя цифрами после запятой, для массы навески анализируемой пробы 0,5 г – с тремя цифрами после запятой.

2) Исследования, выполненные авторами настоящей инструкции, показали, что навеска 1 г достаточно представительна для определения серебра в кварцевых, полиметаллических и медно-никелевых рудах.

Абсорбцию каждого анализируемого раствора и каждого градуировочного раствора измеряют трижды и усредняют. С помощью градуировочных характеристик, построенных по градуировочным растворам в координатах: абсорбция – содержание серебра в растворе (мкг/$см^3$), определяют содержание серебра в анализируемом растворе.

***Примечание** – Для современных атомно-абсорбционных приборов построение градуировочных характеристик и дальнейшие расчеты осуществляются программным обеспечением прибора.*

10.2 Определение серебра с экстракционным концентрированием

Навеску пробы массой 5,0 г растворяют, переводят в хлоридную форму и растворяют остаток в 20 $см^3$ соляной кислоты (разбавленной 1:10), как указано выше. Остывший раствор фильтруют в мерную колбу на 100 $см^3$, промывая колбу, в которой растворялась проба, и осадок соляной кислотой 1:10. Доливают до метки

той же кислотой, тщательно перемешивают и отбирают 50 см^3 раствора в коническую колбу с притертой пробкой (вторая половина раствора остается для контроля). Добавляют пипеткой 1 см^3 10%-ного раствора йодистого калия, 5 см^3 изоамилового спирта, встряхивают в течение двух минут и переносят в мерную колбу на 50 см^3. После расслоения фаз верхний органический слой отделяют и распыляют в пламя.

Для того, чтобы при анализе полиметаллических руд устранить возможное влияние состава, к 50 см^3, отобранного раствора приливают 50 см^3 соляной кислоты 1:10, 1 см^3 10%-ного раствора йодистого калия и 10 см^3 изоамилового спирта. Встряхивают в течение двух минут, переносят раствор в мерную колбу на 100 см^3 и после расслоения фаз верхний органический слой распыляют в пламя.

Градуировочную характеристику строят по экстрактам градуировочных растворов в координатах: абсорбция – концентрация серебра в экстракте (мкг/см^3).

Примечания:

1) Для обеспечения точности результатов анализа необходимо строго соблюдать одинаковое соотношение объемов органической и водной фаз при экстракции проб и приготовлении градуировочных растворов. Экстракционное концентрирование серебра проводят при строгом соблюдении указанной кислотности раствора (соляная кислота, разбавленная 1:10).

2) В рабочих журналах регистрируются величина исходной навески или навеска, соответствующая объему раствора, поступившего на экстракцию; объем анализируемого раствора или экстракта, атомные поглощения анализируемого и градировочных растворов, концентрация серебра в растворе или экстракте, найденная по градуировочной характеристике.

11 ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа при определении содержания серебра проводят следующим образом.

11.1 Содержание серебра (C_{Ag}) в исходной пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{Ag} = \frac{C \cdot V}{m} \text{ (мкг/г или г/т)}, \qquad (1)$$

где C - концентрация серебра в растворе или экстракте, найденная по градуировочной характеристике, мкг/см^3;

V - объём анализируемого раствора или экстракта, см^3;

m - исходная навеска или навеска, соответствующая объему раствора, поступившего на экстракцию, г.

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

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения пределов внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости

Диапазон измерений серебра, г/т	Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,90 $R_л$, %	Предел воспроизводимости в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,95, R, %
От 0,20 до 0,50 вкл.	70	83
св. 0,50 до 2,0 вкл.	58	69
св. 2,0 до 5,0 вкл.	47	55
св. 5,0 до 10,0 вкл.	42	50
св. 10 до 20 вкл.	35	42
св. 20 до 50 вкл.	25	33
св. 50 до 100 вкл.	21	25
св. 100 до 200 вкл.	16	19
св. 200 до 500 вкл.	12	14
св. 500 до 2000 вкл.	12	14

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

Проверку приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (для двух лабораторий) в случае, когда каждая лаборатория получила только один результат, проводят путем сравнения абсолютного расхождения между двумя результатами анализа с пределом воспроизводимости $R = 2{,}77\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух анализов не превышает R, эти результаты считают согласующимися:

$$|C_1 - C_2| \le R \cdot 0{,}01 \cdot \overline{C}\,.$$

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:

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

где С – результат определения серебра, г/т,

$\pm\Delta = 0{,}01 \cdot C \cdot \delta$ – предел допускаемой погрешности измерений, г/т.

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

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

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

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

13 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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

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

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

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

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

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

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

Точность контрольного измерения - С признают удовлетворительной, если:

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

Норматив контроля погрешности (точности) К вычисляют по формуле:

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

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 $|K_K| \le K$ 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.

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

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности проводят с использованием рабочих проб при вариации различных факторов (время, исполнители, реактивы, оборудование и т.п.) путем сравнения результата

контрольной процедуры D_K, равного расхождению двух результатов измерений (первичного - C_1 и повторного - C_2) массовой доли компонента в одной и той же пробе с нормативом (пределом) контроля $R_л$ (табл.3).

Внутрилабораторную прецизионность признают удовлетворительной если:

$$D_k = |C_1 - C_2| \le R_л \cdot 0{,}01 \cdot \overline{C}$$

Выбор значения $R_л$ проводят по величине

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

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

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости результатов. Предел повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений лаборатория устанавливает при внедрении методики. Предел повторяемости не должен превышать предел внутрилабораторной прецизионности (табл.3).

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

13.3 Контроль стабильности результатов анализа

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Фишкова Н.Л. Атомно-абсорбционное определение серебра в рудах. Труды ЦНИГРИ, вып. 102, стр.178, 1972.

2. Фишкова Н.Л., Казарина Т.Н. Атомно-абсорбционное определение серебра в рудах. Зав.лаб. №12, стр.1447, 1971.

3. Методические рекомендации по применению Классификации запасов

месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Утверждены распоряжением МПР России от 05.06.2007 г. № 37-р.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приложение 1

Стандартные образцы состава

№ по реестру	Тип СО (Индекс СО)	Аттестованное содержание Ag, г/т
ГСО 1702-86	Концентрат никелевый (КН-1)	23,4
ГСО 1703-86	Хвосты обогащения (ХО-1)	0,58
МСО 0404:2002 (ГСО 2889-84)	Руда полиметаллическая	35,0
МСО 1105:2004 (ГСО 2891-84)	Концентрат медный	707,7
ГСО 8779-2006	Руда полиметаллическая (СО-33)	232
ОСО 17-83	Руда кварц-сульфидная (РКС-1)	70,7
ОСО 501-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-1)	13,5
ОСО 502-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-2)	22,3
ОСО 503-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-3)	55,3
ОСО 504-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-4)	182,4
ОСО 505-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-5)	806,0
ОСО 506-11	Руда марганцево-серебряная (СОП-6)	1327,7

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 130-01.00115-2013-2016

Определение серебра в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным атомно-абсорбционным методом

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли серебра в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-1}$ % (0,20 – 2000 г/т)

Разработчик

Центральным научно-исследовательским геологоразведочным институтом цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ)
117545 г. Москва, Варшавское шоссе 129, корп. 1

Обозначение

НСАМ 130-С. Определение серебра в горных породах, рудах и продуктах их переработки пламенным атомно-абсорбционным методом, 2016 г., на 19 листах

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

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

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

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

Дата выдачи свидетельства: « 20 » апреля 2016 г.

УТВЕРЖДЕНО

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

Главный метролог ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Главный метролог ФГБУ «ВИМС» М.И. Лебедева

Приложение к свидетельству № 130-01.00115-2013-2016
об аттестации методики (метода) измерений

1. Пределы допускаемой погрешности измерений

Диапазон измерений серебра, г/т	Допустимое относительное среднее квадратическое отклонение $\sigma_{д,г}$, %	Предел допускаемой погрешности измерений в относительных единицах $\pm\delta$ (P=0,95), %	Категория точности
От 0,20 до 0,50 вкл.	30	59	III
св. 0,50 до 2,0 вкл.	25	49	III
св. 2,0 до 5,0 вкл.	20	39	III
св. 5,0 до 10,0 вкл.	18	35	III
св. 10,0 до 20,0 вкл.	15	29	III
св. 20,0 до 50,0 вкл.	12	24	III
св. 50,0 до 100 вкл.	9,0	18	III
св. 100 до 200 вкл.	7,0	14	III
св. 200 до 500 вкл.	5,0	9,8	III
св. 500 до 2000 вкл.	5,0	9,8	IV

2. Значения пределов внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости

Диапазон измерений серебра, г/т	Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,90 $R_д$, %	Предел воспроизводимости в относительных единицах (для двух результатов анализа) при P=0,95, R, %
От 0,20 до 0,50 вкл.	70	83
св. 0,50 до 2,0 вкл.	58	69
св. 2,0 до 5,0 вкл.	47	55
св. 5,0 до 10,0 вкл.	42	50
св. 10 до 20 вкл.	35	42
св. 20 до 50 вкл.	25	33
св. 50 до 100 вкл.	21	25
св. 100 до 200 вкл.	16	19
св. 200 до 500 вкл.	12	14
св. 500 до 2000 вкл.	12	14

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru