МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 113-Х

ОЛОВО

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ ПОСЛЕ СООСАЖДЕНИЯ С ГИДРОКСИДОМ БЕРИЛЛИЯ

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 года)

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Методика № 113-Х

ОЛОВО

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ И МИНЕРАЛАХ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ ПОСЛЕ СООСАЖДЕНИЯ С ГИДРОКСИДОМ БЕРИЛЛИЯ

Отраслевая методика III категории точности

(Редакция 2009 года)

Москва, 2009

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа горных пород, руд и минералов для определения в них фотометрическим методом массовой доли олова в диапазоне от 0,02 до 1,5 %.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерений массовой доли олова в природных объектах различного состава приведены в таблице 1.

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

Таблица 1

Границы относительной суммарной погрешности

Диапазон измерений олова, 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 0,02 до 0,05 вкл.	0,08 С	0,20 С	0,39 С
св. 0,05 до 0,10 вкл.	0,064 С	0,16 С	0,31 С
св.0,10 до 0,20 вкл.	0,048 С	0,12 С	0,24 С
св.0,20 до 0,50 вкл.	0,038 С	0,096 С	0,19 С
св.0,5 до 1,0 вкл.	0,030 С	0,075 С	0,15 С
св.1,0 до 2,0 вкл.	0,023 С	0,057 С	0,11 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

3.1. Средства измерений.

- Весы аналитические лабораторные любого типа, 1 класс точности, ГОСТ 24104.
- Спектрофотометр или фотоколориметр любого типа, измеряющий оптическую плотность растворов в интервале 490 – 530 нм.
- Пипетки 1-2-1-0,5 (1,0; 2,0; 5,0; 10,0), ГОСТ 29227.
- Пипетки 1-2-10 (15, 20), ГОСТ 29169.
- Колбы мерные 1-50 (100) 2, ГОСТ 1770.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50. 100), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой температурой нагрева, ГОСТ 14419.
- Муфельная печь любого типа с температурой нагрева 1000°С.

- Чашка платиновая на 115-2, ГОСТ 6563.
- Чашка фарфоровая, ГОСТ 9147.
- Стаканы В-1-300, ТХС, ГОСТ 25336.

3.3. Стандартные образцы состава.

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

3.4. Реактивы и материалы.

- Кислота серная, чда, ГОСТ 4204.
- Кислота соляная, чда, ГОСТ 3118.
- Кислота фтористоводородная, чда, ГОСТ 10484.
- Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760.
- Аммиак щавелевокислый, одноводный, чда, ГОСТ 5712.
- Бериллий сернокислый, четырехводная соль, ($BeSO_4 \cdot 4H_2O$), чда, ТУ 6-09-2561.
- Железо треххлористое, шестиводное, чда, ГОСТ 4328.
- Натрий тетраборнокислый, десятиводный (бура), чда, ГОСТ 4199.
- Динатриевая соль тетрауксусной кислоты, двухводная (комплексон III), чда, ГОСТ 10652.
- Натрий углекислый, безводный (сода), чда, ГОСТ 83.
- Олово металлическое, хч, ТУ 6-09-2704.
- Фенилфлуорон, чда, ТУ 6-09-05-289.
- Желатин.
- Индикатор β-динитрофенол,
- Индикаторная бумага, универсальная (pH 1 – 10), ТУ 6-09-1181
- Бумага лакмусовая (индикатор), ТУ 6-09-3403.
- Этиловый спирт, ТУ 6-09-1710.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Фильтры обеззоленные «белая лента», диаметр 9 см и 7 см, ТУ 6-09-1678.

Допускается использование других типов средств измерения, посуды, вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем приведенные в п. 3.1, 3.2. Все используемые реактивы п. 3.4. должны иметь аналитический класс чистоты (чда или хч).

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Четырехвалентное олово в кислой среде (0,1-3 н) образует с фенилфлуороном малорастворимое комплексное соединение. При низком содержании олова в растворе образуется коллоидная суспензия, которую стабилизируют добавлением защитного коллоида – желатина. Получаемый при этом коллоидной раствор, в зависимости от содержания олова, приобретает окраску от желтой (цвет кислого раствора фенилфлуорона) до красной через различные оттенки оранжевой [1, 4, 8, 11, 12].

Максимум светопоглощения раствора окрашенного комплекса олова с фенилфлуороном лежит в области около 500 нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен 80000 [1].

В данном варианте метода реакция проходит в растворе 0,3 н по серной кислоте. Интенсивность окраски достигает максимума через два часа и остается постоянной в течение нескольких часов.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре (λ_{max}=490-530 нм). Окраска раствора подчиняется закону Бугера-Беера в пределах содержаний от 2 до 20 мкг олова в 50 $см^3$ раствора.

Фенилфлуорон не является специфическим реактивом на олово [5, 7, 9]. В кислых растворах с фенилфлуороном подобно олову (IV) реагируют германий (IV), цирконий и гафний, галлий, сурьма (III), молибден (VI), вольфрам (VI), ниобий, тантал, титан и железо (III), сурьма (V) не образует с фенилфлуороном окрашенного соединения.

Определению олова мешают также элементы, ионы которых обладают собственной окраской.

Хром (VI), ванадий (V), марганец (VII) и нитрат-ион мешают определению олова, так как они окисляют реагент, и при этом появляется окраска, сходная с окраской фенилфлуороната олова.

Фтор мешает определению, так как связывает олово в более прочный комплекс.

Мешающие элементы отделяют, осаждая гидроксид олова совместно с гидроксидом бериллия при pH ~ 9 в присутствии комплексона III. В этих условиях железо, титан, цирконий, гафний и другие элементы связываются в прочные комплексные соединения [6].

Так как из плавня в раствор переходят значительные количества тетраборной кислоты, препятствующей полному осаждению гидроксида бериллия и олова в присутствии комплексона III, предварительно осаждают полуторные оксиды аммиаком без добавления бериллия и комплексона [10]. При этом частично отделяются вольфрам и молибден.

Нитрат-ион и фтор удаляются при разложении навески исследуемой пробы.

Мешающее действие тантала (Ta_2O_5) и ниобия (Nb_2O_5) при их суммарном содержании не более 1,3 мг в анализируемой навеске устраняют, добавляя в колориметрируемый раствор щавелевокислый аммоний, образующий с элементами прочные комплексные соединения [3]. Влияние больших содержаний тантала и ниобия авторами не проверялось.

Для разложения пробы ее обрабатывают серной и фтористоводородной кислотами, выпаривают досуха, и сухой остаток сплавляют со смесью буры и соды. При таком способе разложения олово окисляется до четырехвалентного, что требуется для реакции с фенилфлуороном; сурьма окисляется до пятивалентной, не образующей окрашенного соединения с фенилфлуороном; кремнекислота удаляется, и вся проба (в том числе касситерит – наиболее распространенный и труднорастворимый минерал олова) переходит в растворимое состояние.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли олова следует соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электро-безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности

по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

При выполнении анализа необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные в Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах [2] и руководстве по эксплуатации приборов.

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

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

Перед выполнением измерений оператор проводит оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с разделом 13.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать следующие условия в соответствии с ГОСТ 15150:

температура окружающего воздуха, °С	20±5;
атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.)	101±4 (760±30);
относительная влажность воздуха, %	65±15;
напряжение в сети, В	220±22;
частота переменного тока, Гц	50±1.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

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

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовка спектрофотометра или фотоколориметра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов. Приборы должны быть поверены.

9.2. Приготовление вспомогательных растворов.

9.2.1. Приготовление раствора серной кислоты, разбавленного 1:1.

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

9.2.2. Приготовление раствора серной кислоты, разбавленного 1:3.

К трем объемам дистиллированной воды медленно прибавляют один объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.3. Приготовление раствора серной кислоты, разбавленного 1:9.

К девяти объемам дистиллированной воды прибавляют один объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.4. Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленного 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и соляной кислоты. Срок хранения один год.

9.2.5. Приготовление раствора соляной кислоты, разбавленного 1:10.

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

9.2.6. Приготовление раствора аммиака, разбавленного 1:1.

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и аммиака. Срок хранения один год.

9.2.7. Приготовление раствора аммиака, разбавленного 1:4.

К четырем объемам дистиллированной воды прибавляют один объем аммиака. Перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.8. Приготовление 25 %-ного раствора гидроксида натрия.

Навеску гидроксида натрия массой 25 г растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 $см^3$, охлаждают, перемешивают. Хранят в полиэтиленовом сосуде с завинчивающейся крышкой в течение 1 года. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.9. Приготовление 4 %-ного раствора щавелевокислого аммиака.

Навеску соли массой 4 г соли растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 $см^3$, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.10. Приготовление раствора бериллия сернокислого, содержащего ~ 10 мг Be 1 $см^3$.

Навеску $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ массой 19,7 г или навеску $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ массой 16,9 г растворяют в 20-30 $см^3$ соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 $см^3$. Срок хранения один год.

9.2.11. Приготовление раствора железа хлорного, содержащего ~ 10 мг Fe_2O_3 в 1 $см^3$.

Навеску $FeCl_3$ массой 2 г растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:10. Срок хранения один год.

9.2.12. Пригтовление 15 %-ного раствора комплексона III,.

Навеску комплексона III массой 150 г растворяют в 1 $дм^3$ аммиака, разбавленного 1:4, перемешивают. Срок хранения один год.

9.2.13. Приготовление 0,03 %-ного раствора фенилфлуорона.

Навеску фенилфуорона массой 0,15 г растворяют при нагревании на водяной бане в 450 $см^3$ спирта, в который предварительно добавлено 2 $см^3$ серной кислоты 1:1. В остывший раствор доливают спирт до объема 500 $см^3$, оставляют на ночь и фильтруют

через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Срок хранения раствора один год. Раствор должен быть прозрачным.

9.2.14. Приготовление смеси для сплавления, состоящей из буры и соды в отношении 1:2.

Навеску обезвоженной при 300-400°С буры тщательно растирают с содой в фарфоровой ступке. Растертую смесь перемешивают для получения однородной смеси в большой стеклянной банке с притертой пробкой. Срок хранения один год.

9.2.15. Приготовление 0,5 %-ного раствора желатина.

Навеску желатина массой 0,5 г растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды, нагревают до 60-70°С. Раствор фильтруют. Используют в день приготовления.

9.2.16. Приготовление 0,1 %-ного водного раствора индикатора β-динитрофенол.

100 мг индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 1 год.

9.3. Приготовление градуировочного раствора олова.

9.3.1. Приготовление раствора А.

Навеску металлического олова хч массой 0,1000 г растворяют при нагревании в ~ 10 $см^3$ серной кислоты 1:1, выпаривают до появления паров серной кислоты, обмывают стенки стакана дистиллированной водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:3. Срок хранения 1 год. Раствор должен быть прозрачным.

В 1 $см^3$ раствора А содержится 1000 мкг олова.

9.3.2. Приготовление раствора Б.

10 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки серной кислотой 1:9. Срок хранения пять месяцев. Раствор должен быть прозрачным.

1 $см^3$ раствора Б содержит 100 мкг олова.

9.3.3. Приготовление раствора В.

10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 100 $см^3$ и доливают до метки серной кислотой 1:9. Срок хранения один месяц. Раствор должен быть прозрачным.

1 $см^3$ раствора В содержит 10 мкг олова.

9.4. Построение градуировочных графиков.

В стаканы емкостью 300 $см^3$ помещают по 2 г смеси для сплавления, около 40 $см^3$ соляной кислоты 1:1, 1 $см^3$ раствора хлорного железа и 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 $см^3$ стандартного раствора В, содержащего 10 мкг олова в 1 $см^3$ (0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0 мкг олова). Затем осаждают аммиаком гидроксиды металлов и далее продолжают, как указано в ходе анализа. Для фотометрирования отбирают по 5 $см^3$ каждого раствора (0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 мкг олова в колориметрическом объеме) и продолжают, как описано в ходе анализа. Оптическую плотность измеряют через 2 часа по отношению к нулевому раствору на фотоколориметре в кювете 20 мм с сине-зеленым светофильтром (λ_{max}=490-500 нм). По оси ординат откладывают оптическую плотность, по оси абсцисс – концентрацию олова в 50 $см^3$ раствора.

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 концентрации олова приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

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

$$|C - C_o| \le 0{,}33\Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации олова в растворе для градуировки;

C_o - значение массовой концентрации олова в растворе для градуировки;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации олова в растворе для градуировки (C_o). Значения Δ приведены в табл. 1.

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

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую зависимость по новой серии градуировочных растворов.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

При выполнении измерений содержания олова выполняют следующие операции.

10.1. Разложение пробы.

Навеску анализируемого материала массой 0,1-0,5 г помещают в платиновый тигель или в небольшую платиновую чашку, приливают 10-15 см^3 фтористоводородной кислоты и нагревают в течение 1-2 час. К выпаренному досуха остатку прибавляют 3-4 см^3 серной кислоты 1:1 и нагревают до появления густых паров серной кислоты.

Дают тиглю остыть, стенки тигля (или чашки) обмывают холодной дистиллированной водой, перемешивают и вновь нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. К сухому остатку прибавляют 2 г смеси для сплавления и тщательно сплавляют при 900°С в муфельной печи. Расплав в тигле (или чашке) вращательным движением распределяют равномерным тонким слоем по стенкам. Остывший тигель с содержимым помещают в стакан объемом 300 см^3, прибавляют 15-30 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 концентрированной соляной кислоты и нагревают до растворения сплава. Тигель извлекают из раствора и тщательно ополаскивают дистиллированной водой.

10.2. Отделение олова от мешающих элементов.

Для отделения основной массы бора, перешедшего в раствор из плавня, осаждают аммиаком гидраты смешанных оксидов. К нагретому до кипения раствору прибавляют

разбавленный 1:1 раствор аммиака до появления запаха и избыток 1-1,5 см^3 [1]. Раствор вместе с осадком оставляют на 10-15 минут на теплой плитке для коагуляции осадка и фильтруют через фильтр «белая лента». Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой с добавлением аммиака. Промытый осадок тщательно смывают с фильтра горячей дистиллированной водой в стакан, в котором велось осаждение, добавляют в этот же стакан 20 см^3 соляной кислоты, пропуская соляную кислоту через фильтр. К раствору в стакане прибавляют 0,5 см^3 раствора соли бериллия, 10 см^3 раствора комплексона III и нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют раствор аммиака 1:1 до появления сильного запаха и избыток 5-8 см^3 до pH=9 (проверить по универсальной индикаторной бумаге!). Затем к раствору с осадком прибавляют 1-2 капли раствора соли бериллия, энергично перемешивают, ставят на 10 минут (но не более) на теплую плитку для коагуляции осадка и сразу проверяют pH раствора. Если величина pH больше или меньше 9, прибавляют либо аммиак, либо соляную кислоту. Растворы оставляют на 1,5-2 часа для полного выделения гидроксида бериллия. Холодный раствор фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 7 см, тщательно промывают дистиллированной водой с добавлением аммиака (pH=9) и оставляют на фильтре на 30 минут для стекания воды. Промытый остаток смывают с развернутого фильтра горячей разбавленной 1:9 серной кислотой в стакан, в котором велось осаждение, и после охлаждения переносят той же кислотой в мерную колбу на 50 см^3.

10.3. Фотометрирование.

Для анализа отбирают 5 см^3 раствора, помещают в мерную колбу на 50 см^3 (если было взято меньше 5 см^3, доливают до 5 см^3 серной кислотой 1:9), прибавляют 3 капли раствора индикатора β-динитрофенола и осторожно по каплям 25 %-ный раствор гидроксида натрия до перехода окраски раствора от бесцветной к слабо-желтой. Затем к раствору добавляют 4 см^3 4 %-ного раствора щавелевокислого аммония и 4 см^3 серной кислоты 1:9. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Осторожно, по стенке, так, чтобы не перемешать раствор, добавляют 2 см^3 0,5 %-ного раствора желатина и сразу 3 см^3 0,03 %-ного раствора фенилфлуорона. Раствор перемешивают, доливают дистиллированной водой до метки и вновь перемешивают.

Одновременно готовят «нулевой» раствор: в мерную колбу на 50 см^3 помещают 5 см^3 серной кислоты 1:9 и все растворы в том же порядке.

Через два часа измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре при λ_{max}=490-500 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к «нулевому» раствору.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Вычисление результатов анализа для определения содержания олова проводится следующим образом:

11.1 Массовую долю (в %) олова вычисляют по формуле:

$$\%Sn = \frac{X \cdot V}{A \cdot H \cdot 10^6} \cdot 100,$$

[1] Если при этом осадок не выпадает или выпадает в незначительном количестве, прибавляют 1 см^3 раствора хлорного железа.

где:

X – количество олова, найденное по градуировочному графику, мкг;

V – общий объем испытуемого раствора, см^3;

A – объем аликвотной части испытуемого раствора, взятой для определения, см^3;

H – навеска, г.

Если массовая доля олова должна быть пересчитана на абсолютно сухое вещество, полученный результат (в %) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где a – содержание гигроскопической воды (в %), определенное высушиванием отдельной навески пробы при 105°С.

11.2. За результат измерения содержания олова в пробе принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости. Значения предела повторяемости (r) для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 2.

11.3. Расхождения между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R = 2{,}8\sigma_R$. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает R, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости указаны в таблице 2. Если предел воспроизводимости R превышен, выясняют причины этого превышения (ГОСТ Р ИСО 5725-6, раздел 5.3).

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений олова, массовая доля, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r, массовая доля %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, массовая доля %
от 0,02 до 0,05 вкл.	0,22 С	0,55 С
св. 0,05 до 0,10 вкл.	0,18 С	0,44 С
св. 0,10 до 0,20 вкл.	0,13 С	0,33 С
св. 0,20 до 0,50 вкл.	0,11 С	0,27 С
св. 0,5 до 1,0 вкл.	0,083 С	0,21 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,063 С	0,16 С

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

где x – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей определяемого элемента (%),

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

13.1. Контроль качества результатов измерения при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры измерений на основе оценки погрешности при выполнении отдельно взятой контрольной процедуры;

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости и среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности.

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

Оперативный контроль процедуры измерения проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля точности K.

Результат контрольной процедуры K_K (в массовых долях, %) рассчитывают по формуле: $K_K = |x - C|$,

где x – результат измерения содержания определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %);

C – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (в массовых долях, %).

Норматив контроля точности вычисляют по формуле:

$K = \Delta$, $P = 0{,}95$,

где Δ – показатель точности результатов измерений, соответствующий аттестованному значению образца для контроля C.

Значения Δ приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$ и неудовлетворительной, 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.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$X \text{ и } \Delta_л,\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_л < \Delta .$$

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Л.Б., Шкробот Э.П. Определение малых количеств олова в рудах флуоресцентным и колориметрическим методами. Зав. Лаб. 23, 5, 527 (1957).
2. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах, М.ВИЭМС, 1976.
3. Назаренко В.А., Лебедева Н.В. Определение олова в бедных рудах с паранитрофенилфлуороном. Зав. Лаб. 23, 3, 268, 1962.
4. Назаренко В.А., Лебедева Н.В. Производные триоксифлуорона, как реактивы на олово и сурьму. ЖАХ, X, 5, 289, 1955.
5. Назаренко В.А., Лебедева Н.В. Равицкая Р.В. Методы определения германия в рудах, углях и промышленных отходах. Зав. Лаб. 24,1, 9, 1958.
6. Сакаки Такаси. К определению олова в железе и стали спектрофотометрическим методом. Реф. Жур. Химия, 23, Г 133, 1966 (Нихон Кондзоку Гаккайси. J. Japan Inst. Metals 29, № 9, 835, 1965)
7. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», М., 1964, стр. 774.
8. Силаева Е.В., Курбатова В.Н. Определение олова в ферромолибдене. Зав. Лаб. 27, 12, 1462 (1961).
9. Шарло Г. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. «Химия», М., 1965, стр. 754.
10. Шумова Т.И., Блюм И.А. Определение малых содержаний олова с бутилродамином С. Зав. Лаб. 34, 6, 1968.
11. Bennet R.L., Smith H.A. Spectrophotometric determination of tin with phenylfluorone. Analyt. Chem. 31, 8, 1441, 1959.
12. Luke C.L. Photometric determination of tin with phenylfluorone. Analyt. Chem. 28, 8, 1276, 1956.

gost.e-ecolog.ru