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 № 109 - Х

МЕДЬ

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МЕДНЫХ, МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ, ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Отраслевая методика III категории точности

(редакция 2007 года)

Москва, 2007

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 № 109 - Х

МЕДЬ

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МЕДНЫХ, МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ, ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Отраслевая методика III категории точности

(редакция 2007 года)

Москва, 2007

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

Методика йодометрического определения меди предназначена для анализа проб руды медной, медно-молибденовой, полиметаллической и продуктов их обогащения при массовой доле от 0,5 до 40 %.

Методика не применима в случае, если навеска пробы содержит более 1 – 2 мг висмута, более 30 мг кобальта, более 50 мг никеля, более 25 мг сурьмы, большие количества олова, такие количества селена и ванадия, которыми нельзя пренебречь, а также более 15 – 20 мг марганца при высоком содержании железа.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Указанные в таблице 1 погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР России [4].

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателя повторяемости, точности и воспроизводимости

Диапазон измерений массовой доли меди, %	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), массовая доля, %, σ_r	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), массовая доля, %, σ_R	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95), массовая доля, %, ±Δ
от 0,5 до 1,0 вкл.	0,04 С	0,07 С	0,14 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,03 С	0,05 С	0,10 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,018 С	0,035 С	0,07 С
св. 5,0 до 20,0 вкл.	0,011 С	0,021 С	0,04 С
св. 20,0 до 40,0 вкл.	0,007 С	0,014 С	0,03 С

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Весы аналитические лабораторные любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104-01.
- pH-метр любого типа со стеклянным электродом и электродом сравнения. Электрод стеклянный типа ЭСЛ-43-07, ТУ 25-05.2224. Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1М3, ТУ 25-05.2181.
- Пипетки мерные 2-2-20, ГОСТ 20292.

- Колбы мерные 1-1000-2, ГОСТ 1770.
- Бюретки мерные 1-2-25-0,1, ГОСТ 20292.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 100, 200), ГОСТ 1770.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Баня водяная, ТУ 64-1-2850, ТУ 10-23-03.
- Стаканы В-1-100, ТХС, ГОСТ 25336.
- Капельница, ГОСТ 25336.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п.3.1 и 3.2.

3.3. Стандартные образцы состава.

Стандартные образцы состава (ГСО, ОСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием меди от 0,5 до 40 %, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 1). ГСО и ОСО должны быть близкими по составу и содержанию меди к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, чда, ГОСТ 4461.
- Серная кислота, чда, ГОСТ 4204.
- Соляная кислота, чда, ГОСТ 3118.
- Уксусная кислота, 80 %-ная, чда, ГОСТ 61.
- Аммиак, чда, ГОСТ 3760.
- Калий йодистый, чда, ГОСТ 4232.
- Калий фтористый, чда, ГОСТ 20848.
- Калий хлорноватокислый (бертолетова соль).
- Медь металлическая, 99,9 %, ГОСТ 859.
- Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, чда, ГОСТ 27068.
- Натрий углекислый (безводный), чда, ГОСТ 83.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Крахмал растворимый (амилодекстрин), чда, ГОСТ 10163.
- Хлороформ, хч, ТУ 6-09-06-8001.
- Фильтры обеззоленные «белая лента», диаметром 9 мм или 11 см, ТУ 6-09-1678.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже чда.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой доли меди выполняют титриметрическим йодометрическим методом.

Методика основана на восстановлении ионов меди (II) в слабокислой среде йодидом калия до одновалентного состояния. При этом образуется малорастворимая йодистая медь и выделяется в свободном состоянии йод:

$$2Cu^{2+} + 4J^{-} \leftrightarrow Cu_2J_2 + J_2 \qquad (1)$$

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора:

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2J^{-} + S_4O_6^{2-} \qquad (2)$$

Согласно нормальным окислительно-восстановительным потенциалам систем $J_2/2J^{-}$ (0,62B) и Cu^{2+}/Cu^{+} (0,17B) первая реакция должна бы протекать справа налево. Но, вследствие образования малорастворимого йодида калия, потенциал системы Cu^{2+}/Cu^{+} возрастает до 0,86В, и реакция количественно протекает слева направо [6,7,8].

Влияние pH раствора на результаты определения меди весьма велико: при pH>4 в связи с гидролизом ионов двухвалентной меди восстановление последних йодидом замедляется; при pH ниже ~0,5 окисление йодида воздухом становится значительным. Нижний предел pH еще более ограничивается возможным присутствием мышьяка (V) и сурьмы (V), которые в сильно кислой среде окисляют йодид до йода. При pH 3,2 и выше мышьяк (V) и сурьма (V) не выделяют йода из йодистого калия [5,7].

Йодометрическому определению меди мешают оксиды азота, мышьяк (III) и сурьма (III), реагирующие с йодом [2]; ванадий (V) [10], железо (III), молибден (VI) и селен (VI), выделяющие йод из йодистого калия [2], висмут, образующий окрашенное соединение с йодидом [1], большие количества кобальта и никеля, ионы которых мешают собственной окраской [1], избыточное количество ацетата аммония в присутствии которого трудно установить нужную величину pH раствора.

В ходе анализа мышьяк (III) и сурьма (III) окисляются до пятивалентного состояния. Железо (III) и молибден (VI) связываются в прочные фторидные комплексы и не мешают йодометрическому определению меди при pH 3,2 – 4,0 [3,9,10]. Чтобы получить оптимальную кислотность, в раствор вносят определенное количество уксусной кислоты и фторида калия.

Если в навеске содержится более 25 мг сурьмы, из раствора выпадает фторид сурьмы (V), увлекающий с собой часть меди [10].

При упаривании солянокислого раствора ванадий (V) частично восстанавливается до ванадия (VI). Однако часть ванадия остается в пятивалентном состоянии и выделяет йод из йодистого калия. При навеске 500 мг 0,6 – 2,0 % ванадия завышают результат определения меди на 0,07 –

0,2 %; 0,1 – 0,2 % ванадия – на 0,04 – 0,07 %; 0,05 % ванадия – на 0,02 – 0,05 $\%_{(абсол.)}$.

Если анализируемый образец содержит висмут, оттитрованный раствор сохраняет желтую окраску, что мешает титрованию. Присутствие 1-2 мг висмута не мешает определению меди, если крахмал вносят немного раньше, чем обычно (смотри ход анализа), и тируют до исчезновения синей окраски от прибавления одной капли раствора тиосульфата.

Если проба содержит много кобальта, раствор имеет розовую окраску. Кобальт при его содержании меньше 30 мг не влияет на результаты титрования, если раствор тиосульфата натрия добавляют только до исчезновения синей окраски.

При большом содержании никеля раствор имеет зеленоватую окраску. Однако даже в присутствии 50 мг никеля окраска в конце титрования изменяется очень четко от прибавления одной капли 0,025 н. раствора тиосульфата натрия.

Хром образует нерастворимый сульфат, удерживающий медь. Поэтому в присутствии хрома следует избегать применения серной кислоты [10].

При высоком содержании олова осадок оксида олова может захватывать небольшое количество меди [10], что занижает результаты определения.

Марганец не мешает определению меди, если в растворе имеется мало железа. При большом содержании железа (100-300 мг) 10 мг марганца занижают результат определения на 1 $\%_{отн.}$, 25 мг марганца – на 3 $\%_{отн.}$.

В уксуснокислом растворе, содержащем фторид-ион, определению меди не мешает серебро, кадмий, ртуть, свинец, олово, уран, цинк [10]. Некоторые из перечисленных металлов образуют комплексные объединения с йодидом. Поэтому в их присутствии в ходе анализа в раствор перед титрованием меди вносят больше йодистого калия, чем обычно.

Руды, не содержащие мышьяка и сурьмы, разлагают соляной и азотной кислотами; содержащие мышьяк и сурьму – азотной кислотой в присутствии бертолетовой соли с последующим упариванием с соляной и серной кислотами.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой доли меди соблюдают следующие требования:

5.1. Техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

5.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.5. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитической лаборатории [11].

5.6. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

5.7. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

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

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

Температура воздуха (20±5)°С.
Относительная влажность от 30 до 80%.
Атмосферное давление (101,3 ± 3) кПа.
Частота переменного тока (50±1) Гц.
Напряжение в сети (220±10) В.

8. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород, руд и продуктов их переработки 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 [12].

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1. Приготовление вспомогательных растворов.

9.1.1. Азотная кислота разбавленная (1:1). Смешивают равные объемы дистиллированной воды и азотной кислоты. Срок хранения не ограничен.

9.1.2. Серная кислота, разбавленная (1:1). К объему дистиллированной воды приливают равный объем серной кислоты, охлаждают, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

9.1.3. Аммиак, разбавленный (1:1). смешивают равные объемы дистиллированной воды и аммиака, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

9.1.4. Натрий серноватокислый (тиосульфат натрия), 0,05н и 0,025н растворы. Соответственно 12,5 и 6,25 г кристаллического тиосульфата натрия и 0,01 г безводного карбоната натрия растворяют в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Фильтруют через фильтр «белая лента» и разбавляют той же водой до 1 $дм^3$.

Для получения устойчивого титра растворы оставляют на 7-8 дней. Для повышения стабильности тиосульфата натрия на 1 $дм^3$ раствора прибавляют 0,3-0,5 $см^3$ хлороформа.

Для установления титра 0,05 н раствора тиосульфата натрия в стакан емкостью 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ стандартного раствора меди. Упаривают раствор до объема 5-10 $см^3$ и после охлаждения осторожно нейтрализуют аммиаком 1:1, прибавляя раствор аммиака по каплям до появления синей окраски. При этом сначала выпадает зеленый осадок основной соли меди, а затем появляется синяя окраска. Нейтрализованный раствор не должен сильно пахнуть аммиаком. Если внесен избыток аммиака, приливают 1-3 капли серной кислоты 1:1. Приливают 5 $см^3$ 80 %-ной уксусной кислоты, вносят 0,5-1,0 г фтористого калия, нагревают раствор до кипения, кипятят 1-2 минуты и охлаждают. Прибавляют 3-4 г йодистого калия и коричневый от образовавшегося йода раствор титруют 0,05 н раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета. Затем прибавляют 3-5 $см^3$ 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения бледно-синей окраски раствора при прибавлении одной капли раствора тиосульфата натрия. Титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах меди (Т), вычисляют по формуле:

$$T = \frac{T_1 - V_1}{V_2},$$

где: T_1 – титр стандартного раствора меди, выраженный в граммах меди;

V_1 – объем стандартного раствора меди, взятого для титрования, $см^3$;

V_2 – объем 0,05 н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование V_1 $см^3$ стандартного раствора меди, $см^3$.

9.1.5. Крахмал 0,5 %-ный раствор (свежеприготовленный). Навеску 0,5 г растворимого крахмала взбалтывают в 5 $см^3$ холодной дистиллированной воды, вливают эмульсию в 100 $см^3$ кипящей воды, кипятят 2 мин и охлаждают.

9.2. Приготовление стандартного раствора меди.

Навеску электролитической меди 2,0000 г растворяют в 15-20 $см^3$ азотной кислоты 1:1. Выпаривают до объема 2-3 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты 1:1 и нагревают до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 3-5 $см^3$ дистиллированной воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 100-150 $см^3$

дистиллированной воды, нагревают до растворения солей, переносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 0,002 г меди.

10. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

10.1. Разложение навески.

Пробы, не содержащие мышьяка и сурьмы. Навеску пробы массой 0,1000-0,5000 г[1], содержащую от 2,5 до 40 мг меди, помещают в стакан емкостью 100 $см^3$, смачивают дистиллированной водой, прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты и осторожно нагревают на электрической плитке. После прекращения выделения газов (углекислый газ, сероводород) прибавляют при анализе окисленных руд 15-20 капель, при анализе сульфидных руд 8-10 $см^3$ азотной кислоты и продолжают нагревать до растворения пробы. Затем раствор выпаривают до влажных солей, избегая перегревания, которое может вызвать образование труднорастворимых солей. Приливают 5-6 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают приблизительно до объема 0,5 $см^3$. Остаток растворяют в 10-15 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании.

Пробы, содержащие мышьяк и сурьму. Навеску пробы 0,1000-0,5000 г помещают в стакан емкостью 100 $см^3$, приливают 8-10 $см^3$ азотной кислоты и оставляют на холоду на 5-10 мин. Вносят 0,2-0,3 г хлорноватокислого калия (бертолетова соль)[2] и выпаривают раствор почти досуха при умеренном нагревании (во избежание разбрызгивания). Прибавляют 5 $см^3$ соляной кислоты, выпаривают почти досуха, приливают 5 $см^3$ серной кислоты 1:1 и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана дистиллированной водой и снова выпаривают до 0,5-1,0 $см^3$. Охлаждают, приливают 15 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают до растворения солей.

10.2. Определение содержания меди.

Раствор, полученный одним из описанных методов, не отделяя нерастворимого остатка, осторожно нейтрализуют аммиаком 1:1 до начала образования гидрата оксида железа. Если в пробе много меди, при нейтрализации выпадет зеленый осадок основной соли меди. В таком случае аммиак добавляют до получения синего раствора. При очень высоком содержании молибдена (молибденовый концентрат) аммиак приливают до появления на поверхности раствора (в месте падения капли аммиака) коричневого осадка, не исчезающего при перемешивании. Нейтрализованный раствор не должен пахнуть аммиаком. Если внесен небольшой избыток аммиака, приливают серную кислоту 1:1 до устранения запаха аммиака (1-3 капли).

---

[1] Если результат анализа должен быть пересчитан на абсолютно сухое вещество, то одновременно берут навеску для определения влажности при 105°С.

[2] Если проба содержит только мышьяк, то для его окисления вместо бертолетовой соли можно применять азотную кислоту, содержащую 1 % (по объему) брома [7].

К нейтрализованному раствору приливают 5 см^3 80 %-ной уксусной кислоты, после чего вносят фтористый калий в количестве, необходимом для связывания мешающих элементов и повышения pH до 3,2-4,0[3]. Если предполагаемое содержание железа и молибдена не превышает 100-150 мг, вносят 2-4 г $KF{\cdot}2H_2O$, а если их содержание достигнет 200-300 мг, вносят 4-7 г $KF{\cdot}2H_2O$. Если ориентировочное содержание мешающих элементов неизвестно, фтористый натрий вносят постепенно, при перемешивании, до полного связывания железа и молибдена (до исчезновения желтой окраски, вызываемой железом) и добавляют избыток фтористого калия 0,5-1,0 г. При большом содержании алюминия, который также образует комплексное соединение с фторидами, раствор может не обесцветиться, а остаться желтым. В таком случае раствор нагревают до кипения, кипятят 1-2 минуты (при этом желтая окраска исчезает) и охлаждают. Если при прибавлении фтористого калия образуется обильный осадок, то раствор не кипятят, а выдерживают в кипящей водяной бане 20-30 мин, и затем охлаждают до 10-15°С.

В каждую колбу перед титрованием[4] прибавляют 1-4 г йодистого колия (в зависимости от предполагаемого содержания меди) и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора. Вносят 3-5 см^3 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения бледно-синей окраски от прибавления одной капли раствора тиосульфата натрия. Оттитрованный раствор не должен синеть ранее, чем через 10 минут. Если синий цвет возвращается быстрее, то это означает, что в растворе было слишком много аммиака, мало или чрезмерно много фторида (pH>4,5) или, наконец, не была полностью удалена азотистая кислота [8]. В таком случае анализ следует повторить.

11. ОБРАБОТКА (ВЫЧИСЛЕНИЕ) РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

11.1. Содержание меди вычисляют по формуле:

$$Cu\ (\%) = \frac{a \cdot T \cdot 100}{H}, \qquad (3)$$

где: a – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см^3;

T – титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах меди;

H – навеска, г.

Если содержание меди должно быть пересчитано на абсолютное сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где a – содержание воды (в %), определенное высушиванием навески при 105°С до постоянной массы.

---

[3] Чтобы связать мешающие элементы, на каждые 100 мг железа или молибдена требуется около 1 г $KF{\cdot}2H_2O$, а чтобы повысить pH раствора до 3,2-4,0, кроме указанного количества надо внести еще 0,5-4 г фтористого калия.

[4] Вследствие сильной летучести йода не разрешается одновременно вносить йодистый калий во все пробы.

11.2. За результат анализа (измерения) принимают результат единичного анализа, рассчитанного по формуле 3.

При необходимости выполняют параллельные анализы. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости *r*. Значение *r* приведено в таблице 2.

При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа (измерений) согласно разделу 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2

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

Диапазон измерений массовой доли меди, %	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), массовая доля, %, *r*	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), массовая доля, %, *R*
от 0,5 до 1,0 вкл.	0,10 С	0,19 С
св. 1,0 до 2,0 вкл.	0,07 С	0,14 С
св. 2,0 до 5,0 вкл.	0,05 С	0,10 С
св. 5,0 до 20,0 вкл.	0,03 С	0,06 С
св. 20,0 до 40,0 вкл.	0,02 С	0,04 С

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) [13].

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

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

$$C \text{ и } \Delta,\ P=0,95,$$

где C – результат анализа (измерений), выраженный массовой долей меди (%),

Δ – показатель точности МКХА проб.

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

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

$$C \text{ и } \Delta_{\text{л}},\ P = 0{,}95 \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta.$$

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

Примечание: При представлении результата анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, указывают число результатов параллельных определений, выполненных для получения результата анализа (измерений), и способ расчета результата анализа (измерений) – среднеарифметическое значение или медиану результатов параллельных определений.

13. АЛГОРИТМ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС), близкие по составу и содержанию рабочим пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля точности в сравнении результатов контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля C и его аттестованным значением C_o, с нормативом оперативного контроля точности K.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$K_K \le K$, где $K_K = |C - C_0|$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$K = \Delta_{\text{л}}$, $P = 0{,}95$, при условии $\Delta_{\text{л}} < \Delta$

где $\Delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению образца для контроля C_o.

Значения Δ приведены в таблице 1.

14. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для обеспечения точности результатов анализа следует соблюдать условия анализа, изложенные в настоящей инструкции.

Контроль стабильности результатов анализа (измерений) выполняют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, раздел 6.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [14].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-02 [15].

Внутренний и внешний лабораторный контроль качества результатов анализа проводят согласно [13-15].

При превышении норматива оперативного контроля К эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($K_K > K$) или отсутствии ($K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

Периодичность и реализуемые процедуры контроля устанавливают в руководстве по качеству лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1965, стр.462.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957, стр. 262.

3. Долаберидзе Л.Д., Камкамидзе Д.К. Определение меди в продуктах обогащения медно-молибденовых руд. Труды Кавказского института минерального сырья (КИМС), выпуск III (5), 1961.

4. 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. М. 2004.

5. Лайтинен Г.А. Химический анализ. Изд. «Химия», 1966, стр.453.

6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. «Химия», М., 1965, стр. 266.

7. Фейнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1963, стр.138, 155, 159.

8. Шерло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. «Химия», 1966, стр.711.

9. Bush G.H., Higgs D.G. The analysis of binary solybdenumbase alloys. Analyst, 80, 952 p., 536, 1955.

10.Scott W. Standart methods of chemical analysis. New-York, 1945, h.371,398.

11.Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М. Изд.ВИЭМС, 1976.

12.ОСТ 41-08-249-85. Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М. 1985.

13.ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

14.ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М. 2004.

15.ОСТ 41-08-265-02. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости. правильности и точности результатов количественного химического анализа. М., ВИМС, 2002.

gost.e-ecolog.ru