МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 20996.0— 2014

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Общие требования к методам анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 67–П от 30 мая 2014 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 г. № 1779-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 20996.0–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2015 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 20996.0–82

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Общие требования к методам анализа

Selenium technical
General requirements for methods of analysis

Дата введения – 2015–09–01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к методам анализа технического селена, а также требования безопасности при выполнении анализов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010–99* Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.315–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 12.1.010–76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016–79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.030–81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 12.4.011–89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 12.4.068–79 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4212–76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4517–87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 4919.1–77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563.

ГОСТ 4919.2–77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10298–79 Селен технический. Технические условия

ГОСТ 24104–2001* Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25086–2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25794.1–83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 25794.2–83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ 25794.3–83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

ГОСТ 27025–86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228–91 (ИСО 835-2–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ 29229–91 (ИСО 835-3–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 3. Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с

ГОСТ 29251–91 (ИСО 385-1–84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ ИСО 5725-1–2003** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6–2003*** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

СТ СЭВ 543–77 Числа. Правила записи и округления

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом, следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 25086, ГОСТ ИСО 5725-1.

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

АС – аттестованная смесь;

ГХ – градуировочная характеристика;

ОК – образец для контроля;

СО – стандартный образец;

хч – химически чистый;

ч.д.а – чистый для анализа.

4 Общие положения

Методики измерений, применяемые для определения показателей качества технического селена, должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.010, ГОСТ ИСО 5725-1, ГОСТ ИСО 5725-6 и настоящего стандарта.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1.

*** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6.

5 Требования к отбору и подготовке проб

Отбор и подготовку проб технического селена проводят по ГОСТ 10298.

6 Требования к лабораторным помещениям

6.1 Аналитические работы должны выполняться в специальных лабораторных помещениях.

6.2 Лабораторные помещения должны быть обеспечены общеобменной естественной и искусственной системой вентиляции, а также местной приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

Воздух рабочей зоны лабораторных помещений по содержанию вредных веществ должен соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007.

6.3 Рабочие столы, рабочие и вытяжные шкафы, предназначенные для работы с пожаро- и взрывоопасными веществами, должны быть покрыты несгораемыми материалами, а при работе с кислотами, щелочами и другими химически активными веществами – материалами, стойкими к их воздействию.

6.4 Освещение лабораторных помещений должно соответствовать [1].

6.5 На рабочем месте при выполнении процесса измерений при работе с растворами, взвешивании проб, проведении операций фильтрования, установлении массовой концентрации растворов должны быть обеспечены нормальные условия соответствующие санитарным нормам [2].

7 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам

7.1 При проведении измерений применяют лабораторные весы по ГОСТ 24104. Класс точности весов должен быть указан в методике измерений.

Массу навесок анализируемых проб, веществ, для приготовления растворов известной концентрации, массу осадков в гравиметрическом методе измерений определяют с точностью до четвертого десятичного знака после запятой.

7.2 Для измерений промежутков времени менее 5 мин применяют песочные часы или секундомеры, более 5 мин – таймеры или часы любого типа.

7.3 Для высушивания применяют лабораторные сушильные шкафы, обеспечивающие температуру нагрева не менее (250±3) °С. Для растворения и выпаривания растворов применяют электрические плиты с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающие температуру нагрева до 400 °С.

7.4 Для разложения материала проб допускается применять системы микроволнового разложения проб любой марки или использовать другие системы разложения, обеспечивающие полное переведение аналита в раствор.

7.5 Для проведения измерений применяют мерную лабораторную стеклянную посуду не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227,

ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29251, посуду и оборудование по ГОСТ 25336, фарфоровую посуду и оборудование (тигли, лодочки, вставки для эксикаторов и др.) по ГОСТ 9147.

7.6 Применяемые в методах измерений средства измерений должны иметь свидетельство о поверке и/или сертификат о калибровке. Испытательное оборудование, необходимое для проведения испытаний, должно быть аттестовано.

7.7 Допускается применение наряду с оборудованием, указанным в методике измерений, других средств измерений, испытательного оборудования, вспомогательных устройств, обеспечивающих проведение измерений с установленной в конкретной методике погрешностью (неопределенностью).

8 Реактивы и растворы

8.1 Применяемые реактивы должны иметь квалификацию не ниже чистый для анализа (ч.д.а.). Допускается применение реактивов более низкой квалификации при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, нормированных в методике измерений. Обязательное применение реактивов более высокой квалификации оговаривается в методике измерений.

8.2 На каждую единицу потребительской тары с химическим реактивом и особо чистым веществом должна быть наклеена этикетка с указанием наименования реактива/вещества,

обозначением соответствующего нормативного документа на реактив/вещество, квалификации, даты изготовления, срока хранения реактива.

8.3 Проверку пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения следует проводить в соответствии с рекомендациями [3] или порядком, установленным в лаборатории.

При необходимости:

- на этикетку должна быть нанесена надпись, указывающая на особые условия хранения реактива/вещества;
- этикетка должна быть защищена от внешних воздействий.

8.4 Для приготовления анализируемых растворов и растворов реактивов применяют дистиллированную воду по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа 2-й степени чистоты.

Необходимость применения более чистой воды устанавливают в методике измерений.

8.5 Для приготовления растворов известной концентрации применяют металлы или реактивы квалификации не ниже чем «химически чистый» (хч), с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %. Необходимую точность взвешивания и измерения объема приводят в методике измерений. Если нет особых указаний, то массу вещества измеряют с точностью до четырех десятичных знаков после запятой.

Массовую концентрацию раствора C, г/см^3 (мг/см^3, мкг/см^3, г/дм^3, мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{mK}{V}, \quad (1)$$

где m – масса компонента (металла) или его соединения (оксида, соли), взятая для приготовления раствора, г (мг, мкг);

K – коэффициент пересчета вещества, взятого для приготовления раствора на соединение (компонент), по которому рассчитывается концентрация раствора, (если состав этих соединений совпадает, то K=1);

V – объем раствора, см^3 (дм^3).

Допускается для приготовления растворов известной концентрации использовать СО, аттестованные на данный компонент. При этом погрешность установления массовой доли компонента в стандартном образце не должна превышать одной трети от погрешности используемой методики измерений.

Массовую концентрацию раствора C, г/см^3, (мг/см^3, мкг/см^3, г/дм^3, мг/дм^3) в этом случае рассчитывают по формуле

$$C = \frac{mA}{100V}, \quad (2)$$

где m – масса стандартного образца, г (мг, мкг);

A – аттестованное значение массовой доли компонента, %;

V – объем раствора, см^3 (дм^3).

8.6 Массовую концентрацию раствора по определяемому компоненту устанавливают не менее чем по трем навескам вещества (если в методике не заложено другое число навесок) и выражают в граммах вещества на 1 см^3 раствора (г/см^3). За массовую концентрацию раствора принимают среднеарифметическое значение, полученное из n результатов титрования. Рассчитанные значения округляют до четвертого десятичного знака после запятой.

8.7 Для установления массовой концентрации раствора используют:

- металлы или реактивы – квалификации не ниже «химически чистый» (х.ч.), с массовой долей основного вещества не менее 99,9%;
- СО состава, аттестованные на определяемый компонент;
- аликвоты растворов известной концентрации;
- АС, приготовленные в соответствии с [4].

8.8 Растворы химических реактивов готовят в соответствии с ГОСТ 4212, ГОСТ 4517, ГОСТ 4919.1, ГОСТ 4919.2, ГОСТ 25794.1, ГОСТ 25794.2, ГОСТ 25794.3, ГОСТ 27025.

8.9 При проведении измерений и приготовлении растворов после каждого добавления реактива раствор перемешивают.

8.10 Степень разбавления кислот и растворов указывают по формуле А:Б (например, 1:1), где буква «А» – означает объемную часть разбавляемого концентрированного раствора, буква «Б» – объемную часть растворителя.

Если в методике не указана концентрация кислоты или водного раствора аммиака, то применяют концентрированные кислоту или раствор аммиака.

8.11 Термины, касающиеся степени нагрева воды (раствора) и продолжительности операций, – по ГОСТ 27025:

- «раствор комнатной температуры» – раствор имеет температуру от 15 °С до 25 °С;
- «умеренно теплый раствор» – раствор имеет температуру от 25 °С до 40 °С;
- «теплый» – раствор имеет температуру от 40 °С до 75 °С;
- «горячая вода» (раствор) – означает, что вода (раствор) имеет температуру выше 75 °С.

Термин «охлаждение» означает, что охлаждение – до температуры от 15 °С до 25 °С.

Термин «нагревание» означает, что нагревание – до температуры выше 75 °С.

8.12 Хранение растворов реактивов в соответствии с ГОСТ 4212, если нет других указаний:

- растворы реактивов необходимо хранить при температуре от 15°С до 25°С в плотно закрытых пластмассовых или стеклянной посуде (бутылях, колбах) с притертыми или плотно закрытыми пробками, в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей. На емкостях должны быть этикетки, на которых указывают: наименование, концентрацию, дату приготовления и срок годности;
- растворы, разлагающиеся под действием света, хранят в склянках из темного стекла или склянках из бесцветного стекла, имеющих светозащитное покрытие или обернутых светозащитной пленкой (бумагой);
- растворы массовой концентрации элемента, иона или вещества 1мг/см^3 хранят один год;
- растворы массовой концентрации 0,1 мг/см^3 – 3 мес.;
- растворы массовой концентрации элемента, иона или вещества 0,01 мг/см^3 и более разбавленные применяют свежеприготовленными (свежеприготовленный раствор – раствор, приготовленный не более чем за 8 часов до его использования).

В случае если при хранении раствора появилось помутнения, хлопья осадка, то раствор заменяют свежеприготовленным.

8.13 Растворы индикаторов следует готовит в соответствии с требованиями ГОСТ 4919.1 и конкретной методики измерений.

9 Требования к выполнению измерений

9.1 Массовую долю каждого компонента в пробе определяют параллельно (или независимо) в двух навесках, если нет других указаний в методике измерений, за исключением массовой доли селена (определяют в трех навесках) Одновременно с проведением измерений в тех же условиях проводят контрольный (холостой) опыт для внесения поправки в результаты измерений.

9.2 Расчет массовой доли компонента проводят с использованием градуировочной характеристики (ГХ) – зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита. В соответствии с [5] ГХ может быть представлена таблицей, графиком (построенному со сглаживанием или без сглаживания); формулой (в аналитическом виде).

Примечание – В зависимости от вида выражения ГХ используют словосочетания: градуировочная таблица, градуировочный график, градуировочная функция.

Способ и условия построения ГХ (выбор аналитического сигнала, число точек, необходимое для построения градуировочного графика, и т.д.) указывают в конкретном стандарте на метод измерений.

9.3 Для построения ГХ используют различные градуировочные образцы: СО, АС, растворы массовой (молярной) концентрации.

Примечание - Разновидностями градуировочного образца являются градуировочный раствор и градуировочная смесь.

9.4 Градуировочный график строят в системе прямоугольных координат: по оси абсцисс откладывают числовые значения массовой доли или массы аналита, а по оси ординат – величину аналитического сигнала или функцию от него.

9.5 Для построения градуировочного графика требуется не менее трех градуировочных точек, каждая из которых строится по среднеарифметическим результатам двух параллельных измерений, если нет других указаний в методике измерений. Градуировочные точки должны быть равномерно распределены по диапазону измерений и охватывать требуемый интервал определений.

9.6 Градуировочные растворы и градуировочные смеси готовят в соответствии с методикой измерений.

9.7 Допускается проводить построение градуировочных графиков и расчет результатов измерений с помощью программного обеспечения используемых средств измерений.

9.8 Допускается проводить предварительное построение графиков, при наличии их стабильности во времени и периодической проверке по ОК.

9.9 Количество измерений аналитического сигнала исследуемого раствора определяется требованиями конкретной методики измерений. Количество измерений аналитического сигнала может изменяться в зависимости от производственной необходимости (время анализа, стабильность измерений и т.д.).

9.10 Допускается проводить последовательное или параллельное измерение различными методами нескольких компонентов из одной навески пробы после ее разложения, если для этого не требуется изменение последующего хода анализа и обеспечивается достижение метрологических характеристик, указанных в конкретных стандартах на методы измерений.

9.11 Аналитические приборы готовят к работе согласно инструкции по их эксплуатации.

9.12 При использовании инструментальных методов измерений необходимо выбирать оптимальные условия измерений аналитического сигнала, обеспечивающие необходимую чувствительность и точность в зависимости от применяемого метода, типа прибора, определяемого компонента и массовой доли его в анализируемой пробе.

9.13 При использовании фотометрических методов измерений толщину поглощающего слоя кюветы подбирают таким образом, чтобы обеспечить проведение измерений в оптимальной области оптических плотностей для применяемого средства измерений.

9.14 При определениях методом атомной абсорбции длину волны, состав газа пламени, восстановительное или окислительное действие пламени, поворот горелки и другие условия измерения выбирают таким образом, чтобы достигнуть оптимальной величины замеров по чувствительности и точности для соответствующего компонента и применяемого прибора.

9.15 При использовании спектральных методов измерений при условии достижения метрологических характеристик, указанных в стандартах на методики измерений, допускается:

- использовать при проведении измерений абсорбции другие резонансные спектральные линии;
- использовать автоматизированные системы построения градуировочных графиков, проводить измерения в автоматизированном режиме с выдачей результата измерений на бумажном или электронном носителе;
- последовательно определять несколько компонентов из одной навески пробы после ее разложения и соответствующего разбавления раствора пробы таким образом, чтобы массовая концентрация (масса) определяемого компонента в нем находилась в пределах массовых концентраций (массы) градуировочного графика.

9.16 Допускается применять наряду со средствами измерений, указанными в методике измерений, другие средства измерений данного типа, обеспечивающие метрологические характеристики результатов измерений.

10 Требования к обработке и представлению результатов измерений

10.1 За результат измерений принимают среднее значение (среднеарифметическое значение или медиану) результатов параллельных определений. Число параллельных определений, усредняемых при вычислении результата измерений, указывают в методике измерений.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение показателя точности, указанное в методике измерений.

10.2 Расхождение наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений при измерении пробы при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать предела повторяемости r ($n=2$) или $CR_{0,95}$ ($n>2$), значение которого приводится в методике измерений.

Если расхождение наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений превышает значение $r_п$, то процедуру измерений повторяют. При необходимости проверку приемлемости проводят согласно методике измерений или могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата в соответствии с ГОСТ ИСО 5725.6 и ГОСТ 25086 (приложение А).

Допускается представлять $r_п$ для отдельных массовых долей с расчетом значения $r_п$ для промежуточных массовых долей путем линейной интерполяции.

Допускается приведение $r_п$ в виде уравнений или таблицы, включающей весь интервал массовых долей определяемого компонента, установленный в методике измерений и разбитый на подынтервалы, внутри которых соответствующие значения $r_п$ могут быть приняты постоянными.

Примечание – Если определения выполняют в условиях какого-либо типа промежуточной прецизионности, то предел повторяемости $r_п$ следует заменить пределом промежуточной прецизионности.

10.3 Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

11 Методы проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и воспроизводимости

11.1 Проверку приемлемости результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, осуществляют при получении каждого результата измерений рабочих проб.

11.2 Процедура проверки приемлемости результатов параллельных определений предусматривает сравнение абсолютного расхождения между наибольшим $X_{max,n}$ и наименьшим $X_{min,n}$ n – число результатов единичных измерений (определений) r_k, выполненными в соответствии с методикой измерений, с пределом повторяемости r.

Если выполняется условие

$$r_k = X_{max,n} - X_{min,n} \le r, \quad (3)$$

то за результат измерений принимают среднеарифметическое значение из n − результатов единичных измерений X_i $(i = 1, \ldots, n)$.

Если условие (3) не выполняется, то проводят процедуру, приведенную в 11.3.

11.3 Получают еще m параллельных определений. При этом $m = n$, если процедура измерений не является дорогостоящей, и $m = 1$, если процедура измерений является дорогостоящей.

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение из $n + m$ результатов единичных измерений при выполнении условия

$$r_k = X_{max,n+m} - X_{min,n+m} \le CR_{0,95}(n + m), \quad (4)$$

где $X_{max,n+m}$ − максимальный результат из $n+m$ результатов единичных измерений;

$X_{min,n+m}$ − минимальный результат из $n+m$ результатов единичных измерений;

$CR_{0,95}(n + m)$ − значение критического диапазона для числа результатов единичных измерений $n+m$.

Значение критического диапазона $CR_{0,95}(n + m)$ рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(n + m) = Q(P,n + m)\sigma_r, \quad (5)$$

где $Q(P,n + m)$ − коэффициент, зависящий от числа $n + m$ результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности P. Значения коэффициента $Q(P, n + m)$ для принятой вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1;

σ_r − стандартное среднеквадратичное отклонение (СКО) повторяемости, рассчитанное по формуле

$$\sigma_r = \frac{r}{Q(P,n)}, \quad (6)$$

где r – предел повторяемости;

$Q(P,n)$ – коэффициент, зависящий от принятой вероятности P и числа параллельных определений n. Значения коэффициента $Q(P,n)$ приведены в таблице 1 для принятой вероятности $P = 0,95$.

11.4 Если условие (4) не выполняется, то необходимо выяснить причины, приводящие к неприемлемых результатов измерений, и принять меры к их устранению или за окончательный результат измерений может быть принята медиана $\overline{X}_{med(n+m)}(n+m)$ результатов единичных измерений.

Таблица 1 – Значения коэффициента $Q(P,n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$

n или $(n+m)$	$Q(P,n)$
2	2,8
3	3,3
4	3,6
5	3,9
6	4,0

11.5 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предел воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднеарифметическое значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6.

11.6 При оценке приемлемости двух результатов измерений, полученных по одной методике измерений с различными значениями показателей прецизионности (при их интервальном представлении), предел повторяемости r, промежуточной прецизионности $R_{l(TO)}$ и воспроизводимости R рассчитывают по формулам:

$$r = 0{,}71\sqrt{r_{\min}^2 + r_{\max}^2}\ , \tag{7}$$

где r_{min} и r_{max} – пределы повторяемости соответствующие значениям определяемого компонента в пробе;

$$R_{l(TO)} = 0{,}71\sqrt{R_{l(TO)1}^2 + R_{l(TO)}^2}\ , \tag{8}$$

где $R_{l(TO)1}$ и $R_{l(TO)2}$ – пределы промежуточной прецизионности;

$$R = 0{,}71\sqrt{R_1^2 + R_2^2}\ , \tag{9}$$

где R_1 и R_2 – показатели воспроизводимости.

12 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории

12.1 Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют для методик измерений с установленными показателями точности (правильности и прецизионности) и допущенными к применению в установленном порядке в соответствии с ГОСТ 8.010.

12.2 При реализации методик измерений в лаборатории обеспечивают оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов измерений.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приводят во внутренних документах лаборатории.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

12.3 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по [4];
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении;
- другие методики измерений с установленными показателями точности (контрольные методики измерений).

12.4 Контроль процедуры измерений с применением ОК состоит в сравнении результата контрольного определения аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ с аттестованным значением С по [6]. При этом применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах анализируемых проб не должны вносить в результаты измерений статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

Если при проведении контроля применяют ОК, которые не использовались при установлении показателя точности результатов измерений, в случае превышения погрешности ОК одной трети погрешности методики измерений, допускается рассчитывать норматив контроля K по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{AT}^2 + \Delta_{\overline{X}}^2}\ , \tag{10}$$

где Δ_{AT} – погрешность аттестованного значения ОК;

$\Delta_{\overline{X}}$ – значение показателя точности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению ОК.

Для метода постоянного графика градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия:

$$|X - C| \le K_{гр}, \tag{11}$$

где X – найденное по градуировочному графику значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

C – аттестованное значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

$K_{гр}$ – значение норматива контроля стабильности градуировочного графика, установленное в лаборатории при построении градуировочного графика.

12.5 Оперативный контроль процедуры измерений с применением метода добавок, контрольной методики измерений или метода разбавления пробы реализуют в соответствии с алгоритмами, приведенными в [6].

При реализации оперативного контроля процедуры измерений с применением метода добавок при условии $X_1<C_м$, если X_1 – массовая доля определяемой примеси в пробе, $C_м$ – нижний предел определяемой концентрации, величина добавки должна в 2 − 3 раза превышать значение $C_м$.

Контроль проводят путем сравнения результатов контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = |X - C_д| \le K = \sqrt{\Delta^2_{См} + \Delta^2_X}, \quad (12)$$

где X' – массовая доля определяемой примеси в пробе с добавкой;

$C_д$ – значение добавки;

$\pm\Delta_{См}$ ($\pm\Delta_{X'}$) – значение характеристики погрешности результата измерений, соответствующая массовой доле определяемой примеси в пробе для нижнего предела определяемой концентрации в пробе (пробе с добавкой соответственно).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K,$$

то процедуру измерений признают удовлетворительной.

Допускается использовать и другие способы оперативного контроля процедуры измерений.

12.6 Для проверки стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют процедуры контроля согласно ГОСТ ИСО 5725-6 и [6].

12.7 Выбор способа контроля зависит от анализируемых объектов и показателей, методов измерений, стоимости и длительности проведения измерений и т.п.

13 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$),

где X – результат измерений, %;

$\pm\Delta$ – показатель точности (характеристика погрешности) измерений, %.

Значения «$\pm\Delta$» приведены в конкретном методе измерений.

Примечание − Если за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6.

Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

14 Требования безопасности

14.1 Подготовка проб к измерениям, проведение измерений (растворение в кислотах, щелочах и пр.) и все операции химического анализа, связанные с выделением ядовитых паров или газов, следует выполнять в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

В лабораторных помещениях допускается хранение реактивов в шкафу, оборудованном вытяжной вентиляцией с коррозионно-стойким покрытием в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

14.2 Лабораторные помещения должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021.

14.3 При выполнении измерений в воздух рабочей зоны могут выделяться вредные вещества, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам [7].

14.4 Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.016.

14.5 Лабораторные помещения, в которых выполняют работу по химическому анализу исследуемого материала, должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и правилам [8]. Средства и способы пожаротушения следует применять по ГОСТ 12.4.009 в зависимости от источника возникновения и характера пожара.

14.6 При работе с горючими и взрывоопасными газами следует соблюдать требования ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010. При использовании газов в баллонах следует соблюдать требования правил [9].

14.7 Электротехнические контрольно-измерительные приборы и лабораторное оборудование, а также условия их эксплуатации должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.030,

ГОСТ 12.2.007.0. Заземление должно соответствовать требованиям правил [10].

14.8 Организация обучения и проверки знаний работников требованиям безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004.

14.9 Персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты в соответствии с ГОСТ 12.4.011, ГОСТ 12.4.068, правилами и нормами, принятыми на территории каждой страны СНГ.

14.10 Персонал лаборатории должен быть обеспечен санитарно-бытовыми помещениями по группе производственных процессов 3а в соответствии с [11].

14.11 При переносе бутылей с кислотами, щелочами и аммиаком должна быть предусмотрена надежная защита тары от повреждений (обрешетки, корзины со стружкой).

14.12 При использовании исходных материалов, обладающих вредными и опасными свойствами, следует соблюдать требования безопасности, регламентированные нормативной документацией на соответствующие реактивы.

14.13 Отработанные кислоты и щелочи следует собирать раздельно в специальные емкости; после нейтрализации сливать в канализацию или в соответствии с местными условиями в специально отведенное для этих целей место.

14.14 При проведении химических анализов с применением растворителей или хлоропроизводных углеводородов необходимо использовать средства индивидуальной защиты с учетом способов проникновения этих веществ внутрь организма (например, через кожные покровы, дыхательные пути).

14.15 Освещенность рабочих мест должна соответствовать требованиям санитарных правил и норм, принятым на территории каждой страны СНГ.

Библиография

[1] Санитарные нормы и правила СанПиН 2.2.1/2.1.1.1228-2003	Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий
[2] Санитарные нормы и правила СанПиН 2.2.4.548-98	Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 59-2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений
[4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60-2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
[5] Методическая инструкция МИ 2175-91	Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация. Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения. Оценивание погрешностей
[6] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[7] Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03[7)]	Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

[8] Правила противопожарного режима в Российской Федерации (утв. постановлением Правительства РФ от 25 апреля 2012 г. № 390*

[10] ПБ 03-576-03*	Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утв. постановлением Госгортехнадзора РФ от 11 июня 2003 г. № 91

[10] Правила устройства электроустановок, утв. Министерством энергетики РФ Приказ № 204 от 8 июля 2002 г. *

[11] Свод правил СП 44.13330.2011*	СНиП 2.09.04-87 Административные и бытовые здания Актуализированная редакция

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.776:543.06:006.354 МКС 77.120.99

Ключевые слова: селен технический, результаты измерений, градуировочная характеристика, средства измерений, показатели точности

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 35 экз. Зак. 730.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru