ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53658— 2009

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Метод определения содержания меди

Издание официальное

БЗ 3—2009/114

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 378 «Руды железные, марганцевые и хромовые»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 1023-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 4693:1986 «Руды железные. Определение содержания меди. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени» (ISO 4693:1986 «Minerals de fer — Dosage du cuivre — Methode par spectrometrie d'absorption atomique dans la flamme»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2010

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Метод определения содержания меди

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets.
Method for determination of copper content

Дата введения — 2010—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения меди при ее массовой доле от 0,005 % до 1 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионнности стандартного метода измерений

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

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

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

ГОСТ 12.1.004—91Система 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 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.049—80 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.3.002—75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 859—2001 Медь. Марки

Издание официальное

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656—75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 13610—79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 15054—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги

ГОСТ 23581.0—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 24104—01 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым 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 и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 52361 и ГОСТ Р 8.563, а применительно к контролю точности — по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

4 Общие требования

Требования безопасности:

- к воздуху рабочей зоны — по ГОСТ 12.1.005;
- к электробезопасности — по ГОСТ 12.1.019;
- к оборудованию производственному (общие требования) — по ГОСТ 12.2.003;
- к оборудованию производственному (эргономические требования) — по ГОСТ 12.2.049;
- к производственным процессам — по ГОСТ 12.3.002;
- к пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- к вентиляционным системам — по ГОСТ 12.4.021.

5 Сущность метода

Метод определения содержания меди основан на измерении резонансного поглощения света от источника свободными атомами меди на длинах волн 324,8 или 327,4 нм при распылении анализируемых растворов и растворов сравнения в пламя ацетилен — воздух. Переведение пробы в раствор осуществляется путем обработки смесью кислот, а при наличии в пробе не разлагаемых кислотами соединений меди — доплавлением с добавлением натрия углекислого.

6 Оборудование, реактивы, растворы и требования к ним

Для проведения анализа применяют:

- электроплиты, обеспечивающие температуру нагрева до 250 °С;
- дистилляторы, обеспечивающие получение качества дистиллированной воды по ГОСТ 6709;
- печь электрическую муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104 (высокого (II) класса точности) или другого типа, обеспечивающие погрешность взвешивания не более ± 0,2 мг;
- атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором, снабженный лампой с полым катодом для определения меди;
- стаканы лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 400 $см^3$;
- колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 1000 $см^3$;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 50, 100 $см^3$;
- пипетки по ГОСТ 29169 вместимостью 5, 10, 20 $см^3$;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563;
- тигельные щипцы с наконечниками из платины по ГОСТ 6563;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1;
- кислоту ортоборную по ГОСТ 9656, насыщенный раствор;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 1:50;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту хлорную по [1], плотностью 1,68 или 1,51 г/$см^3$;
- натрия карбонат безводный по ГОСТ 83;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 (96 % — 98 % железа) или другой железный порошок с массовой долей меди не более 0,005 %;
- медь по ГОСТ 859 марки не ниже М1 (не менее 99,9 %);
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- воздух сжатый;
- фильтры обеззоленные по [2], средней плотности.

Примечание — Допускается использование других видов оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не уступающими стандартизованным (проверка точности по результатам внутрилабораторного контроля с применением стандартных образцов состава).

7 Подготовка к проведению анализа

7.1 Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 15054.

7.2 Приготовление стандартных растворов

Раствор А: 1,0000 г металлической меди помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 10 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Затем прибавляют 10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 $см^3$ воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б: 10 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, затем доводят до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Допускается применять аттестованные смеси.

7.3 Приготовление фоновых растворов

Фоновый раствор А: 10 г карбонильного железа или железного порошка растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния. В полученный раствор добавляют 40 $см^3$ соляной кислоты, затем разбавляют до 200 $см^3$ водой и добавляют 14,3 г карбоната натрия, предварительно растворенного в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Фоновый раствор Б готовят аналогично раствору А, но без карбоната натрия.

Фоновый раствор В: 10 г карбонильного железа или железного порошка растворяют в 100 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, окисляют раствор, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния. В полученный раствор добавляют 20 см^3 соляной кислоты, затем разбавляют до 200 см^3 водой и добавляют 2,3 г ортоборной кислоты, предварительно растворенной в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

8 Проведение анализа

8.1 Разложение навески руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 1,000 г и обработку нерастворимого остатка проводят согласно 8.2—8.4.

8.2 Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют в 20 см^3 соляной кислоты при нагревании, прибавляют 2—3 см^3 азотной кислоты, нагревают до кипения и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см^3 соляной кислоты при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан. Первые порции фильтрата отбрасывают.

8.3 Если испытуемый материал содержит не разлагаемые кислотами соединения меди, сухой остаток растворяют в 10 см^3 соляной кислоты при нагревании, затем прибавляют 50 см^3 воды, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски хлорида железа (III). Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С и охлаждают. К остатку прибавляют 1—2 капли воды и 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1,0 г карбоната натрия, сплавляют в электрической муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:50, и полученный раствор присоединяют к основному.

Объединенный фильтрат выпаривают до 50 см^3, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

8.4 Если материалы труднорастворимы, навеску пробы помещают в тефлоновый стакан или платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 15 см^3 хлорной кислоты, 20 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают до появления белых паров. После охлаждения в полученный раствор прибавляют 10 см^3 фтористоводородной кислоты и снова выпаривают до образования влажных солей. К остатку прибавляют 20 см^3 насыщенного раствора ортоборной кислоты, стенки стакана или чашки ополаскивают водой и раствор снова выпаривают до появления белых паров.

К остатку прибавляют 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор нагревают до растворения солей, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

8.5 При массовой доле меди в пробе до 0,05 % фотометрируют весь раствор. При массовой доле свыше 0,05 % меди отбирают аликвотную часть раствора. Аликвотную часть 20 см^3 (при массовой доле меди от 0,05 % до 0,2 %) или 5 см^3 (при массовой доле меди от 0,2 % до 1 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют до метки водой и перемешивают.

8.6 Для внесения поправки на содержание меди в реактивах через все стадии анализа проводят холостой опыт.

8.7 Градуировочные растворы готовят, отбирая в мерные колбы вместимостью 100 см^3:

- 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см^3 стандартного раствора меди Б. Концентрация меди в растворах соответствует массам 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 мкг меди в 1 см^3 (для варианта с измерением абсорбции при 324,8 нм);

- 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 стандартного раствора меди А, что соответствует массам 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мкг меди в 1 см^3 (для варианта с измерением абсорбции при 327,4 нм).

В каждую колбу прибавляют фоновый раствор А, Б или В (в зависимости от способа разложения навески пробы) в количестве, соответствующем содержанию железа в фотометрируемых растворах. В полученный раствор добавляют 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят водой до объема 100 см^3 и перемешивают.

8.8 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным на массовую долю меди в соответствии с ГОСТ 8.315, близких по химическому составу к анализируемым пробам, проводя их через весь ход анализа (см. 8.1—8.4).

Примечание — Поскольку диапазон пропорциональности величины абсорбции массы меди в растворе зависит от чувствительности применяемых приборов, предлагаемые концентрации градуировочных растворов следует считать рекомендуемыми.

8.9 Растворы проб и холостого опыта, приготовленные в соответствии с 8.1—8.7, а также градуировочные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и измеряют абсорбцию при длине волны 324,8 или 327,7 нм. Условия измерения и режим («поглощение», «концентрация») подбирают в соответствии с типом используемого прибора. При любом режиме измерений в ходе установления зависимости аналитического сигнала от концентрации меди необходимо учитывать величину абсорбции градуировочного раствора, не содержащего меди, а в ходе фотометрирования проб — величину абсорбции холостого опыта.

9 Обработка результатов

9.1 Массовую долю меди X, в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2)VV_1K}{mV_2 10^6}\,100, \qquad (1)$$

где C_1 — найденная массовая концентрация меди в фотометрируемом растворе, мкг/см^3;

C_2 — найденная массовая концентрация меди в фотометрируемом растворе для раствора холостого опыта, мкг/см^3;

V — общий объем пробы, см^3;

V_1 — объем фотометрируемого раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навеска пробы, г;

10^6— коэффициент пересчета микрограммов в граммы;

K — коэффициент пересчета массовой доли марганца на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 23581.0).

9.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов определений, полученных в условиях повторяемости (результаты получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени), если они удовлетворяют нормативам контроля качества результатов и метрологическим характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 — Значения нормативов контроля качества результатов анализа

В процентах

Массовая доля меди	Предел повторяемости r	Критический диапазон $CR_{0,95(4)}$, при P = 0,95	Предел воспроизводимости R, при P = 0,95	Норматив контроля процедуры выполнения измерений $K_т$, при P = 0,95	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_д$, при P = 0,95
Св. 0,005 до 0,010 включ.	0,003	0,004	0,005	0,002	0,004
» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,007	0,004	0,006
» 0,02 » 0,05 »	0,009	0,012	0,013	0,006	0,011
» 0,05 » 0,10 »	0,014	0,018	0,020	0,010	0,017
» 0,10 » 0,20 »	0,021	0,028	0,030	0,015	0,025
» 0,20 » 0,50 »	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04
» 0,50 » 1,0 »	0,06	0,08	0,08	0,04	0,07

Таблица 2 — Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности методики

В процентах

Массовая доля меди	Показатель точности, предел допускаемой погрешности ± Δ, при $P = 0,95$	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель повторяемости σ_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$
Св. 0,005 до 0,010 включ.	0,003	0,0017	0,0012	0,0014
» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,0028	0,0018	0,0022
» 0,02 » 0,05 »	0,009	0,0048	0,0032	0,0039
» 0,05 » 0,10 »	0,014	0,0071	0,0050	0,0060
» 0,10 » 0,20 »	0,022	0,011	0,0077	0,0092
» 0,20 » 0,50 »	0,04	0,019	0,013	0,0016
» 0,50 » 1,0 »	0,06	0,030	0,021	0,025

Процедуру проверки приемлемости результатов анализа проводят, руководствуясь рекомендациями [3].

Результаты признают удовлетворительными, если соблюдается условие

$$|X_1 - X_2| \le r, \qquad (2)$$

где X_1 и X_2 — результаты параллельных определений;

r — значение предела повторяемости (см. таблицу 1).

Если расхождение результатов параллельных определений превышает значение r, нормированное в методике анализа, проводят еще два параллельных определения.

За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов четырех определений, если выполняется условие:

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95(4)}, \qquad (3)$$

где X_{max} и X_{min} — максимальное и минимальное значения результатов четырех определений;

$CR_{0,95(4)}$ — критический диапазон для числа определений n, равного 4, который приведен в таблице 1.

Если диапазон результатов четырех определений ($X_{max} - X_{min}$) превышает $CR_{0,95(4)}$, за результат анализа принимают медиану результатов четырех определений: отбрасывают наименьший X_{min} и наибольший X_{max} результаты и вычисляют среднеарифметическое значение двух оставшихся результатов определений $\frac{X_2 + X_3}{2}$.

9.3 Результаты анализа представляют числовым значением, которое должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение показателя точности, предела допускаемой погрешности Δ при $P = 0,95$, гарантируемого при применении метода анализа, установленного настоящим стандартом (см. таблицу 2).

10 Точность

10.1 Значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и прецизионности (оцененные в соответствии с рекомендациями [4]), а также значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля результатов анализа в зависимости от массовой доли определяемого элемента приведены в таблицах 1 и 2.

10.2 Контроль точности и стабильности результатов выполняют в соответствии с приложением А.

Приложение А
(рекомендуемое)

Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории

Контроль точности результатов анализа включает в себя контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и воспроизводимости.

Объем и периодичность проведения отдельных видов контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента, характера и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.), руководствуясь рекомендациями [3], [4] и [5].

При неудовлетворительных результатах контроля процедуру контроля точности анализа повторяют. При повторном получении отрицательных результатов выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

А.1 Оперативный контроль повторяемости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел повторяемости r для результатов n параллельных определений ($n = 2$) или критический диапазон $CR_{0,95\,(4)}$ (см. таблицу 1).

Для контроля повторяемости сравнивают расхождения результатов параллельных определений, полученных при анализе пробы с нормативом.

А.2 Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (см. таблицу 1).

Для контроля внутрилабораторной прецизионности сравнивают два результата анализа одной и той же пробы, полученные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных условиях (время, калибровка, оператор, оборудование, реактивы) в пределах лаборатории.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R_л, \qquad (А.1)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа пробы;

$R_л$ — значение предела внутрилабораторной прецизионности.

Предел внутрилабораторной прецизионности не превышает предела воспроизводимости R, нормированного в методике анализа, и оценивается лабораторией в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-3 или ГОСТ Р ИСО 5725-6.

А.3 Оперативный контроль правильности

Контроль правильности проводят при помощи стандартных образцов состава железной руды или концентрата или по альтернативному (независимому) методу.

Норматив контроля процедуры выполнения измерений $K_П$ приведен в таблице 1.

А.3.1 Оперативный контроль правильности по стандартным образцам

Образцами для контроля являются стандартные образцы, разработанные согласно ГОСТ 8.315, близкие по составу к анализируемым пробам настолько, чтобы изменения методики не требовалось, и, по возможности, близкие к пробам по массовой доле определяемого элемента.

Анализ стандартного образца состава железной руды или концентрата проводят одновременно с анализом проб в соответствии с настоящим стандартом.

Результат анализа стандартного образца сравнивают с аттестованной характеристикой элемента в стандартном образце.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\overline{X} - X_{ат}| \le K_П, \qquad (А.2)$$

где $\overline{X}$ — результат определения массовой доли элемента в стандартном образце, полученный из результатов n единичных определений;

$X_{ат}$ — аттестованное значение массовой доли элемента в стандартном образце;

$K_П$ — норматив контроля процедуры выполнения измерений (см. таблицу 1).

А.3.2 Оперативный контроль правильности по альтернативному (независимому) методу

Результаты анализа одних и тех же проб, полученные по двум принципиально различающимся стандартизованным методам или по какому-либо другому аттестованному методу, имеющему погрешность, не превышающую погрешность стандартизованного метода, сравнивают.

Норматив контроля рассчитывают в соответствии с рекомендациями [3].

А.4 Оперативный контроль воспроизводимости

Контроль воспроизводимости проводят при возникновении спорных ситуаций:

- между двумя лабораториями;
- при проверке совместимости результатов определений, полученных при сравнительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — критическая разность $CD_{0,95}$ согласно настоящему стандарту.

Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, выполненные одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, разными операторами, с использованием различного оборудования в соответствии с настоящим стандартом, в разных лабораториях.

Приемлемость результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| < CD_{0,95}, \quad (A.3)$$

где $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ — результаты определения массовой доли компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно.

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (А.4) — (А.6) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в обеих лабораториях — по формуле (А.4); как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое результатов четырех определений во второй лаборатории — по формуле (А.5); как среднеарифметическое результатов четырех определений в обеих лабораториях — по формуле (А.6):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}5r^2}; \quad (A.4)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}63r^2}; \quad (A.5)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}75r^2}, \quad (A.6)$$

где R — предел воспроизводимости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) (см. таблицу 1);

r — предел повторяемости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) (см. таблицу 1).

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (А.7) и (А.8) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (А.7); как среднеарифметическое результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (А.8):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}60r^2}; \quad (A.7)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}73r^2}. \quad (A.8)$$

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формуле (А.9), когда результаты анализа рассчитаны как медиана в обеих лабораториях:

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}70r^2}. \quad (A.9)$$

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата анализа, выполненные двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднеарифметическое.

В противном случае выясняют причины наличия противоречий между результатами двух лабораторий (наличие систематической ошибки анализа в одной из лабораторий, различие между испытуемыми пробами) и применяют необходимые корректирующие меры (совместный отбор и подготовка пробы, участие референтной лаборатории и др.) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункты 5.3.3 и 5.3.4)

А.5 Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории разрешается проводить по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или по рекомендациям [5], [6] и [7].

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 6—09—2878—84	Кислота хлорная
[2]	Технические условия ТУ 2642—001—13927158—2003	Фильтры обеззоленные (белая, синяя лента)
[3]	Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[4]	Рекомендация МИ 2336—2002	Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
[5]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[6]	Рекомендация МИ 2335—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[7]	Отраслевой стандарт ОСТ 41-08-214—2004	Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа

УДК 622.341.1:546.712—31.06:006.354 ОКС 73.060.10 А39

Ключевые слова: железные руды, железорудные концентраты, железорудные агломераты, железорудные окатыши, медь, испытание

Редактор *Н.О. Грач*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.03.2010. Подписано в печать 30.03.2010. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,10. Тираж 105 экз. Зак. 238.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru