ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53403— 2009

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Метод определения титана в пересчете на оксид титана

Издание официальное

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 1 октября 2009 г. № 429-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 4691:1984/E/ «Руды железные. Определение содержания титана. Спектрофотометрический метод с применением диантипирилметана (ISO 4691:1984/E/ «Iron ores. Determination of Titanium content. Diantipyrylmethane spectrophotometric method»)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Сентябрь 2010 г.

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, 2009
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2010

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Метод определения титана в пересчете на оксид титана

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

Дата введения — 2010—07—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрический метод определения содержания титана при массовой доле от 0,01 % до 5,0 % в пересчете на оксид титана (IV).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 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 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 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 3769—78 Реактивы. Аммоний сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7172—76 Реактивы. Калий пиросернокислый
ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. 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—2001 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 ИСО 5725-1.

4 Общие требования

4.1 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;
- 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 основан на образовании окрашенного в желтый цвет устойчивого соединения титана (IV) с диантипирилметаном в солянокислой среде 1—4 моль/дм^3. Влияние железа (III) и ванадия (V) устраняют восстановлением их аскорбиновой кислотой. В качестве катализатора восстановления используют ионы меди. Переведение пробы в раствор выполняют сплавлением навески со смесью карбоната и тетрабората натрия или обработкой смесью кислот.

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;

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008.

- печь электрическую муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С;
- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, работающий в интервале длин волн 380—400 нм;
- весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, обеспечивающие погрешность взвешивания не более ± 0,2 мг;
- стаканы лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см^3;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 200, 250, 1000 см^3;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 25, 50 см^3;
- пипетки по ГОСТ 29169 вместимостью 5, 10, 20, 25, 50 см^3;
- пипетки по ГОСТ 29227 вместимостью 10 см^3;
- эксикатор по ГОСТ 25336;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563;
- тигельные щипцы с наконечниками из платины по ГОСТ 6563;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 и разбавленную 1:4; 1:9;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, и разбавленную 1:1, 1:4; 1:10, 1:50;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- кислоту аскорбиновую по [1], свежеприготовленный раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3;
- аммония сульфат по ГОСТ 3769;
- калий азотнокислый по ГОСТ 4217;
- калия пиросульфат по ГОСТ 7172;
- натрия карбонат безводный по ГОСТ 83;
- натрия тетраборат 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборат натрия нагревают постепенно до температуры от 350 °С до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5 ч;
- смесь для сплавления: тщательно перемешивают измельченные безводные тетраборат и карбонат натрия в массовом соотношении 1:2. Смесь хранят в закрытой банке;
- титана (IV) оксид по [2];
- медь сернокислую 5-водную по ГОСТ 4165, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3;
- диантипирилметан по [3], свежеприготовленный раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3: 5 г диантипирилметана растворяют в 70 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:10, при необходимости фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки той же кислотой;
- фильтры обеззоленные по [4].

Примечание — Допускается использование оборудования и реактивов других видов 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

7.2.1 Приготовление раствора А

Способ 1. Навеску оксида титана (IV) предварительно прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле при 900 °С в течение 40 мин, после чего охлаждают в эксикаторе. Затем навеску оксида титана (IV) массой 0,1000 г помещают в платиновый тигель, добавляют 3—4 г пиросульфата калия и сплавляют при температуре от 750 °С до 800 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают и помещают в стакан вместимостью 200 см^3, прибавляют 50 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:9, и растворяют плав при слабом нагревании. Тигель удаляют из стакана и обмывают водой.

Способ 2. Навеску оксида титана (IV) предварительно прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле при 900 °С в течение 40 мин, после чего охлаждают в эксикаторе. Затем навеску оксида титана (IV) массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3. Прибавляют 2 г сульфата аммония, приливают 20 см^3 серной кислоты и нагревают до растворения. Полученный одним из способов раствор пе-

реливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают.

1 см^3 раствора А соответствует 0,4 мг оксида титана (IV).

7.2.2 Приготовление раствора Б

5 см^3 стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают.

1 см^3 раствора Б соответствует 0,01 мг оксида титана (IV).

Допускается применять аттестованные смеси.

8 Проведение анализа

8.1 Масса навески пробы, а также масса смеси для сплавления и объем аликвотной части в зависимости от массовой доли оксида титана (IV) указаны в таблице 1.

Таблица 1 — Массовая доля титана в пересчете на оксид титана

Массовая доля титана в пересчете на оксид титана (IV), %	Масса навески, г	Масса смеси для сплавления, г	Объем аликвотной части раствора, см^3
От 0,01 до 0,05	0,500	5	50,0
Св. 0,05 » 0,25	0,200	3	20,0
» 0,25 » 0,5	0,200	3	10,0
» 0,5 » 3	0,200	3	5,0
» 3 » 5	0,100	3	5,0

8.2 Навеску пробы помещают в платиновый тигель, смешивают со смесью для сплавления, добавляют 0,01—0,03 г калия азотнокислого, накрывают платиновой крышкой, нагревают в электрической муфельной печи до 1000 °С (или ставят в горячую печь) и сплавляют при температуре от 1000 °С до 1100 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель извлекают из печи и, осторожно поворачивая его, равномерно распределяют охлаждающийся плав по стенкам тигля. Тигель помещают вместе с крышкой в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:4, и кипятят раствор в течение 2—3 мин до растворения плава.

При наличии в пробе более 1 % марганца во избежание порчи платины плав выщелачивают в 50—80 см^3 воды, вынимают тигель, обмывают его водой, добавляют 20 см^3 соляной кислоты и кипятят 2—3 мин.

Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

8.3 При кислотном разложении навеску пробы помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и медленно нагревают до разложения материала. Добавляют 5 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают постепенно до густых белых паров и продолжают нагревание 10 мин. Стакан охлаждают, добавляют 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 50 см^3 воды и нагревают раствор до растворения солей.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. 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 осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при температуре от 600 °С до 700 °С и охлаждают. К остатку прибавляют 1—2 капли воды, 3—4 капли серной кислоты, 5—10 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 0,5—1,0 г пиросульфата калия и сплавляют при температуре от 750 °С до 800 °С. Плав выщелачивают в 50 см^3 горячей воды, тигель удаляют из стакана, обмывают его водой и раствор присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

8.4 Отбирают аликвотную часть раствора, полученного по 8.2 или 8.3, в соответствии с таблицей 1 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют 2—3 капли раствора сернокислой меди. После чего добавляют аскорбиновую кислоту: при массовой доле до 0,05 % оксида титана (IV) — 10 см^3, свыше 0,05 % оксида титана (IV) — 2 см^3. Раствор перемешивают и через 5 мин прибавляют 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10 см^3 раствора диантипирилметана. Раствор доводят до метки водой и перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 380—400 нм или на спектрофотометре при длине волны 385 нм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Если в пробе присутствуют элементы, придающие раствору собственную окраску (хром, никель), то в качестве раствора сравнения используют фоновый раствор.

Для приготовления фонового раствора соответствующую аликвотную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 или 10 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (в зависимости от концентрации ее в анализируемом растворе) и перемешивают. Через 5 мин прибавляют 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор доводят до метки водой и перемешивают.

Для внесения поправки на содержание оксида титана (IV) в реактивах и учета оптической плотности растворов служит холостой опыт, который проводят одновременно с анализом через все стадии, используя те же реактивы.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора холостого опыта находят массу оксида титана по градуировочному графику.

8.5 Для построения градуировочного графика при массовой доле до 1,5 % оксида титана (IV) в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 см^3 стандартного раствора титана (раствор Б), что соответствует массам 0,010; 0,025; 0,050; 0,075 мг оксида титана (IV).

При массовой доле более 1,5 % оксида титана (IV), в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см^3 стандартного раствора (раствор Б), что соответствует массам 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 мг оксида титана (IV).

К растворам прибавляют 2—3 капли раствора сернокислой меди, аскорбиновую кислоту в количестве, соответствующем ее концентрации в исследуемом растворе, перемешивают. Через 5 мин добавляют 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10 см^3 раствора диантипирилметана. Раствор доводят до метки водой, перемешивают и через 40 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале длин волн 380—400 нм, или при длине волны 385 нм на спектрофотометре, используя в качестве раствора сравнения воду.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу оксида титана (IV) в мг в фотометрируемом объеме, а по оси ординат — оптическую плотность растворов за вычетом оптической плотности раствора холостого опыта.

8.6 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным по содержанию оксида титана (IV), проводя их через весь ход анализа (см. 8.2—8.4) и варьируя навески таким образом, чтобы масса оксида титана (IV) в фотометрируемом объеме составляла от 0,01 до 0,15 мг.

9 Обработка результатов

9.1 Массовую долю титана в пересчете на оксид титана (IV) в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 K \cdot 100}{m \cdot 1000}, \qquad (1)$$

где m_1 — масса оксида титана (IV), найденная по градуировочному графику, мг;

K — коэффициент пересчета массовой доли оксида титана (IV) на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 23581.0);

m — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов на граммы.

9.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных 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 2 и 3.

Таблица 2 — Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля

В процентах

Массовая доля титана (IV) в пересчете на оксид	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 $K_П$, при P = 0,95	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$, при P = 0,95
От 0,010 до 0,020 включ.	0,005	0,006	0,007	0,003	0,006
Св. 0,020 » 0,050 »	0,009	0,011	0,012	0,006	0,011
» 0,05 » 0,10 »	0,014	0,018	0,019	0,010	0,016
» 0,10 » 0,20 »	0,021	0,028	0,030	0,015	0,025
» 0,20 » 0,50 »	0,04	0,05	0,06	0,03	0,05
» 0,50 » 1,0 »	0,06	0,08	0,09	0,04	0,07
» 1,0 » 2,0 »	0,09	0,12	0,14	0,07	0,11
» 2,0 » 5,0 »	0,017	0,23	0,25	0,12	0,21

Таблица 3 — Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности

В процентах

Массовая доля титана (IV) в пересчете на оксид	Показатель точности, предел допускаемой погрешности $\pm \Delta$, при P = 0,95	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель повторяемости σ_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_л}$
От 0,010 до 0,020 включ.	0,006	0,0025	0,0018	0,0021
Св. 0,020 » 0,05 »	0,009	0,0045	0,0032	0,0038
» 0,05 » 0,10 »	0,014	0,0070	0,0049	0,0059
» 0,10 » 0,20 »	0,022	0,011	0,0077	0,0092
» 0,20 » 0,50 »	0,04	0,020	0,014	0,017
» 0,50 » 1,00 »	0,06	0,031	0,022	0,026
» 1,00 » 2,0 »	0,10	0,049	0,034	0,041
» 2,0 » 5,0 »	0,17	0,089	0,062	0,075

Процедуру приемлемости результатов анализа проводят, руководствуясь рекомендациями [5]. 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 2).

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

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

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

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 3.

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 3).

10 Точность

10.1 Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности (оцененные в соответствии с рекомендациями [6]), а также значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля результатов анализа в зависимости от массовой доли определяемого элемента приведены в таблицах 2 и 3.

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 [7], [8] и [9].

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 2).

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 2).

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 $К_т$ приведен в таблице 3.

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 методами настоящего стандарта.

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

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

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

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

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

$К_П$ — норматив контроля процедуры выполнения измерений (см. таблица 2).

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

Сравнивают 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.

Норматив контроля рассчитывают в соответствии с рекомендациями [7].

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, в разных лабораториях, 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

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

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — 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), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в обеих лабораториях — (А.4); как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое значение результатов четырех определений во второй лаборатории — по формуле (А.5); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в обеих лабораториях — по формуле (А.6):

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

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

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

где R — предел воспроизводимости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности P = = 0,95) (см. таблицу 2);

r — предел повторяемости, нормированный в методике анализа (при доверительной вероятности P = 0,95) (см. таблицу 2).

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

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

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

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

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

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

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, 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 рекомендациям [7], [8] и [9].

Библиография

[1]	Фармакопейная статья ФС 42–2668—95	Аскорбиновая кислота фармакопейная
[2]	ТУ 6-09-2166—77	Титан (IV) оксид (титана двуокись), особой чистоты
[3]	ТУ 6-09-3835—77	Диантипирилметан
[4]	ТУ 2642-001-13927158—2003	Фильтры обеззоленные (белая, синяя лента)
[5]	Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[6]	Рекомендация МИ 2336—2002	Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
[7]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[8]	Рекомендация МИ 2335—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[9]	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, титан, испытание

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Подписано в печать 22.10.2010. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,15. Тираж 15 экз. Зак. 870.

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