ГОСТ Р 52124—2003

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка

Издание официальное

БЗ 11—2001/280

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 373 «Цветные металлы и сплавы», Федеральным государственным унитарным предприятием «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов» (ГИНЦВЕТМЕТ)

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 29 октября 2003 г. № 301-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2003

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован или распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка

Zinc concentrates.
Atomic absorption method for determination of arsenic

Дата введения 2004—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный метод определения мышьяка в цинковых концентратах всех марок при массовой доле его от 0,05 % до 5 %.

Метод основан на измерении атомного поглощения аналитической линии мышьяка при введении раствора пробы в пламя динитроксида-ацетилена при длине волны 193,7 нм.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ 1973—77 Триоксид мышьяка. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4109—79 Бром. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4518—75 Аммоний фтористый. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 25363—82 Концентраты цинковые. Атомно-абсорбционные методы определения золота и серебра

ГОСТ 27329—87 Руды и концентраты цветных металлов. Общие требования к методам химического анализа

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

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуировочные. Часть 2. Пипетки градуировочные без установления времени ожидания

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

ГОСТ 29230—91 (ИСО 835-4—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуировочные. Часть 4. Пипетки выдувные

Издание официальное

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 27329, требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 25363.

3.2 При проведении анализа используют реактивы, оказывающие воздействие на организм человека: кислоты, гидроксид натрия, фтористый аммоний, триоксид мышьяка. При работе с ними необходимо выполнять требования безопасности, изложенные в документации на их изготовление и применение.

3.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны (паров кислот, аэрозолей реактивов), выделяющихся в ходе анализа, не должно превышать предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005. Контроль вредных веществ — по ГОСТ 12.1.016.

4 Средства измерений, посуда, реактивы, растворы

4.1 Средства измерения, посуда и реактивы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа.

Весы с погрешностью взвешивания ±0,2 мг по ГОСТ 24104.

Ацетилен газообразный по ГОСТ 5457 в баллоне, снабженном редуктором.

Баллон с динитроксидом, снабженный обогреваемым редуктором.

Посуда лабораторная: мерные колбы и мензурки по ГОСТ 1770, конические широкогорлые колбы по ГОСТ 25336, градуировочные пипетки по ГОСТ 29227—29230.

Стекла часовые.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная квалификации х. ч. или ч. д. а. по ГОСТ 3118; раствор концентрации 2 моль/дм^3, содержащий 16 см^3 кислоты в 100 см^3 раствора.

Фторид аммония по ГОСТ 4518.

Бром по ГОСТ 4109.

Триоксид рафинированный мышьяка первого сорта по ГОСТ 1973 или металлический мышьяк, содержащий не менее 99,9 % мышьяка.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, квалификации ч. д. а., раствор массовой долей 2 %.

4.2 Растворы

4.2.1 Раствор ионов мышьяка стандартный, содержащий 1000 мг мышьяка в 1 дм^3, готовят одним из следующих способов:

1) навеску металлического мышьяка массой 100 мг помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 5 см^3 азотной кислоты. После растворения мышьяка в раствор добавляют 16 см^3 азотной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение одного года;

2) навеску триоксида мышьяка массой 0,12 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют в 5 см^3 раствора гидроксида натрия массовой долей 2 %, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение 6 мес.

4.2.2 Градуировочные растворы концентраций мышьяка 40, 60, 80 и 100 мг/дм^3 готовят из исходного стандартного раствора ионов мышьяка следующим образом: отмеренные в соответствии с таблицей 1 объемы исходного раствора, приготовленного по 4.2.1, помещают в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты концентрации 2 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

Таблица 1 — Данные для приготовления градуировочных растворов требуемых концентраций мышьяка

Концентрация мышьяка в градуировочном растворе, мг/дм^3	Концентрация мышьяка в исходном растворе, мг/дм3	Объем исходного стандартного раствора, см^3
100	1000	10
80	1000	8
60	1000	6
40	1000	4
20	100	20
10	100	10
5	100	5

Градуировочные растворы концентраций мышьяка 5, 10 и 20 мг/дм^3 готовят из градуировочного раствора концентрации мышьяка 100 мг/дм^3 следующим образом: отмеренные в соответствии с таблицей 1 объемы раствора помещают в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты концентрации 2 моль/дм^3 и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы готовят одновременно с проведением анализа.

Допускается применять аттестованные смеси.

5 Проведение анализа

5.1 Подготовка к анализу

Навеску пробы, массу которой выбирают в соответствии с таблицей 2, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 0,3—0,4 г фторида аммония, доливают 10 см^3 азотной кислоты и 1 см^3 брома, покрывают часовым стеклом и оставляют в холодном месте на 2 ч или на ночь. Затем стекло снимают, колбу помещают на разогретую плиту для выпаривания избытка брома, после чего добавляют 20 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают до появления солей. Содержимое колбы охлаждают, приливают 10 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 2 моль/дм^3, тщательно перемешивают, переносят в мерную колбу вместимостью, соответствующей указанной в таблице 2. После отстаивания осадка полученный раствор распыляют в пламени спектрофотометра.

Таблица 2 — Данные для подготовки проб к анализу в заданном диапазоне массовых долей мышьяка

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см^3
От 0,05 до 0,2 включ.	1,000	50
Св. 0,2 » 1,0 »	0,500	250
» 1,0 » 5,0 »	0,250	250

5.2 Фотометрирование

5.2.1 Режим работы спектрофотометра устанавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого прибора.

Работу с пламенем динитроксида-ацетилена проводят в строгом соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрофометра. Сначала зажигают пламя ацетилен-воздух, затем вместо воздуха подают в пламя динитроксид. После прогрева горелки в течение 10 с увеличивают расход ацетилена до появления красного свечения. Когда высота красной зоны составит приблизительно 3 мм, фиксируют расход ацетилена. Горелку устанавливают таким образом, чтобы просвечивающий луч проходил прямо над зоной красного свечения.

5.2.2 Распыляя в пламени поочередно градуировочные растворы и растворы проб, приготовленные к анализу, измеряют поглощение линии мышьяка на длине волны 193,7 нм. Фотометрирование растворов проводят следующим образом: измеряют поглощение градуировочных растворов, затем поглощение серии анализируемых растворов. Операцию фотометрирования градуировочных растворов и анализируемых растворов повторяют.

Перед введением каждого раствора капилляр и распылительную систему промывают дистиллированной водой в течение 5—10 с.

Строят график зависимости поглощения от концентрации мышьяка, откладывая по оси абсцисс концентрацию мышьяка в градуировочных растворах в миллиграммах на кубический дециметр, а по оси ординат — соответствующие значения аналитических сигналов.

Концентрацию мышьяка в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

6 Обработка результатов

6.1 Массовую долю мышьяка в концентрате X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,V\,100}{m}, \qquad (1)$$

где c — концентрация мышьяка в анализируемом растворе, определенная по градуировочному графику, мг/дм^3;

V — вместимость мерной колбы, дм^3;

m — масса навески концентрата, мг.

6.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии положительных результатов оперативного контроля сходимости.

Если расхождение результатов оперативного контроля сходимости превышает значения, указанные в таблице 3, анализ повторяют.

7 Контроль точности результатов анализа

7.1 Алгоритм проведения оперативного контроля сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят сравнением расхождения d_N двух результатов параллельных определений X_{max} и X_{min}, полученных при анализе пробы, с нормативом оперативного контроля сходимости d

$$d_N = |X_{max} - X_{min}| \le d, \quad (2)$$

где $d = \Omega\ (P, n) \cdot \sigma_{cx}$; (3)

$\Omega\ (P, n)$ — коэффициент, учитывающий число параллельных определений n и доверительную вероятность P, $\Omega\ (0,95; 2) = 2,77$;

σ_{cx} — характеристика части случайной составляющей погрешности.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости анализ повторяют.

Значения d при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Значения метрологических характеристик метода анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Массовая доля мышьяка X	Погрешность (границы интервала, в котором погрешность измерений находится с доверительной вероятностью) $\pm\Delta$	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности с использованием образца для контроля K	Норматив оперативного контроля сходимости для двух результатов параллельных определений ($n = 2$) d	Норматив оперативного контроля воспроизводимости для внутрилабораторного контроля для двух результатов измерений ($m = 2$) D
0,05	0,03	0,03	0,03	0,03
0,15	0,04	0,04	0,05	0,06
0,50	0,05	0,05	0,07	0,07
1,50	0,10	0,10	0,10	0,14
5,00	0,35	0,35	0,40	0,50

Примечания

1 Значения характеристики погрешности в промежуточных точках находят интерполяцией.

2 Нормативы оперативного контроля воспроизводимости D рассчитаны по результатам, полученным в разное время разными исполнителями.

7.2 Алгоритм оперативного контроля воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб.

Оперативный контроль воспроизводимости проводят сравнением расхождения D_N результатов двух анализов X_1 и X_2 с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D. Воспроизводимость контрольных измерений, а также результатов количественного химического анализа (КХА) рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения КХА принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительными при условии

$$D_N = |X_1 - X_2| \le D, \quad (4)$$

где $D = \Omega\ (P, n)\ \sigma\ (\mathring{\Delta})$; (5)

$\Omega\ (P, n)$ — коэффициент, учитывающий число результатов анализа n и доверительную вероятность P, $\Omega\ (0,95; 2) = 2,77$;

$\sigma(\mathring{\Delta})$ — характеристика случайной составляющей погрешности.

При неудовлетворительном результате оперативного контроля воспроизводимости выясняют и устраняют причины плохой воспроизводимости.

Значения норматива оперативного контроля воспроизводимости D приведены в таблице 3.

7.3 Алгоритм оперативного контроля точности (погрешности) при использовании образцов для контроля (ОК)

Оперативный контроль точности проводят сравнением результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности результатов контрольного измерения разности аттестованной характеристики в образце для контроля (X) и его аттестованного значения (C), и норматива оперативного контроля точности K. Точность контрольного измерения X, а также точность результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной при условии

$$K_к = |X - C| \le K. \quad (6)$$

При неудовлетворительном результате оперативного контроля выясняют и устраняют причины плохой точности.

Значения K приведены в таблице 3 (для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ K равно характеристике погрешности). Нормативы установлены для контроля по образцам, у которых погрешность аттестованного значения не превышает 0,3 от границы погрешности результата анализа.

Образцы для контроля анализируют два раза в месяц параллельно с пробами.

7.4 Алгоритм внутреннего оперативного контроля (ВОК) точности с использованием метода добавок

Оперативный контроль точности проводят сравнением результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности результата контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой (X_2), результата в пробе без добавки (X_1) величины добавки (C) и норматива оперативного контроля точности K. Величина добавки должна составлять 50 %—150 % содержания компонента в пробе.

Точность контрольного измерения массовой доли компонента X, а также результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной при условии

$$K_к = |X_2 - X_1 - C| \le K. \quad (7)$$

При неудовлетворительном результате оперативного контроля выясняют и устраняют причины плохой точности. Норматив ВОК точности для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ вычисляют по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{X_1})^2 + (\Delta_{X_2})^2}, \quad (8)$$

где Δ_{X_1} и Δ_{X_2} — характеристики погрешности, соответствующие содержанию компонента в пробе и пробе с добавкой соответственно.

7.5 Оформление результатов измерений

При оформлении протокола КХА результат анализа записывают вместе с его погрешностью и доверительной вероятностью P: $X \pm \Delta$; $P = 0{,}95$.

УДК 662.344.6-15:546.06:006.354 ОКС 73.060 А39 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: цинковые концентраты, атомно-абсорбционный метод, мышьяк, анализ, массовая доля, раствор, фотометрирование, градуировочный график, результаты параллельных определений, аттестованная смесь, градуировочный раствор

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 11.11.2003. Подписано в печать 21.11.2003. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,65.
Тираж 210 экз. С 12769. Зак. 1010.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru