МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЦИНК

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Издание официальное

БЗ 5—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Изменение № 3 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (отчет Технического секретариата № 1 от 15.03.94)

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

УДК 669.5:543.42:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЦИНК

Спектральный метод анализа

Zinc.
Spectral method of analysis

ОКСТУ 1709

ГОСТ
17261—77*
Взамен
ГОСТ 17261—71

Дата введения 01.01.79

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает спектральный метод определения железа, кадмия, меди, олова, свинца и сурьмы в цинке марок ЦВ0, ЦВ1, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1С, Ц1, Ц2, Ц2С, Ц3С, Ц3, алюминия в цинке марок ЦВ0, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2 по ГОСТ 3640—94 в следующем интервале массовых долей в процентах:

железа от 0,001 до 0,2;
кадмия от 0,001 до 0,4;
меди от 0,0005 до 0,1;
олова от 0,0007 до 0,05;
свинца от 0,002 до 3,0;
сурьмы от 0,01 до 0,4;
алюминия от 0,002 до 0,03.

В основу спектрального определения примесей в цинке положен метод «трех эталонов» с возбуждением спектра в дуге переменного тока силой 5 А.

При разногласии в оценке качества цинка применяют спектральный метод анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Отбор проб производят по ГОСТ 3640—94.

Образцы готовят в виде литых стержней круглого сечения с диаметром 10 мм и длиной 50—100 мм.

От цинка в виде чушек среднюю пробу отбирают в виде стружки, расплавляют в предварительно разогретом тигле при 430—450 °С и отливают в изложницу в виде стержней указанных размеров.

1.1а. Общие требования — по ГОСТ 25086—87.

1.1а.1. Числовые значения результатов параллельных определений и результатов анализа должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения соответствующих допускаемых расхождений.

1.1а, 1.1а.1. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1.1а.2. Контроль правильности выполнения анализов осуществляют по ГОСТ 25086—87 не реже одного раза в месяц, каждый раз при замене партии образцов сравнения, после ремонта установок, после длительных перерывов в работе и других изменений, влияющих на результат анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

** Издание (январь 2000 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в апреле 1983 г., мае 1988 г., ноябре 1998 г. (ИУС 7—83, 8—88, 2—99)*

© Издательство стандартов, 1977
© ИПК Издательство стандартов, 2000

1.2. Требования безопасности

1.2.1. Пробы цинка, поступившие на анализ, следует хранить в бумажных пакетах в шкафах или боксах, оборудованных вентиляцией.

1.2.2. При эксплуатации электроприборов и электроустановок в процессе спектрального анализа необходимо соблюдать правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные Госэнергонадзором, а также требования ГОСТ 12.3.019—80, ГОСТ 12.1.038—82.

Все приборы должны быть снабжены устройствами для заземления — по ГОСТ 12.2.007.0—75 и ГОСТ 21130—75. Заземление должно соответствовать требованиям правил устройства электроустановок, утвержденным Госэнергонадзором, и ГОСТ 12.1.018—93, ГОСТ 12.1.030—81.

1.2.3. Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны озона, оксидов азота, аэрозолей металлов и их оксидов, металлов, выделяющихся в источниках возбуждения спектров и вредно действующих на организм работающего, в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, а также для защиты от электромагнитных излучений и предотвращения ожога ультрафиолетовыми лучами каждый источник возбуждения спектров должен помещаться внутри приспособления, оборудованного встроенным вытяжным воздухоприемником и защитным экраном по ГОСТ 12.1.010—76.

1.2.2, 1.2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1.2.3.1. Предельно допустимая концентрация окиси цинка в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 0,5 мг/м^3.

1.2.3.2. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен осуществляться согласно ГОСТ 12.1.005—88. Анализы проб воздуха на содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны осуществляться по методикам определения вредных веществ в воздухе, утвержденным Минздравом, разработанным согласно ГОСТ 12.1.016—79.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1.2.4. Пробы цинка, оставшиеся от анализа, должны возвращаться изготовителю (заказчику).

1.2.5. Лаборатория спектрального анализа должна иметь общую приточно-вытяжную вентиляцию в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021—75.

1.2.5.1. Помещение лаборатории должно быть оборудовано согласно требованиям пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004—91.

1.2.5.2. Помещение лаборатории должно иметь огнетушители и ящик для песка в соответствии с ГОСТ 12.4.009—83.

1.2.5.3. Работающие в спектральной лаборатории должны быть обеспечены бытовыми помещениями в соответствии с СНиП 2.09.04—87.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1.2.6. При анализе цинка все работы необходимо выполнять в сухой исправной спецодежде и защитных средствах (халаты по ГОСТ 12.4.131—83, очки защитные по ГОСТ 12.4.013—85*, респираторы по ГОСТ 12.4.028—76) согласно типовым отраслевым нормам бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий цветной металлургии, утвержденным Государственным комитетом по труду и социальным вопросам.

1.2.7. Работающих в спектральной лаборатории должны обеспечивать молоком или заменяющим его продуктом согласно правилам бесплатной выдачи молока или других равноценных пищевых продуктов рабочим и служащим, занятым в производствах, цехах, на участках и других подразделениях с вредными условиями труда, утвержденным Государственным комитетом по труду и социальным вопросам.

1.2.7.1. На работу в спектральные лаборатории допускаются лица, обученные правилам безопасной работы в лабораториях по ГОСТ 12.0.004-90.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф кварцевый средней дисперсии, позволяющий за одну экспозицию получить спектр от 230 до 380 нм, или дифракционный типа ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели и трехступенчатым ослабителем. Допускается использовать приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Генератор активизированной дуги переменного тока.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.4.013—97.

Микрофотометр любого типа, позволяющий измерять плотность почернения аналитических линий.

Электропечь лабораторная, шахтная для сплавления цинковой стружки, позволяющая получать температуру до 500 °С.

Изложница для отливки электродов круглого сечения диаметром 10 мм и длиной 50—100 мм, изготовленная из чугуна, стали и графита.

Тигли графитовые, графито-шамотные и шамотные.

Напильники № 3 и 4 по ГОСТ 1465—80.

Круг шлифовальный вращающийся по ГОСТ 2424—83 или станок КП-35 для заточки электродов.

Фотопластинки спектрографические, типа II, чувствительностью 13—15 единиц или типа ЭС, чувствительностью 10 единиц, ПФС-02, ПФС-03, НТ-2СВ по ТУ 6—43—1475—88.

Проявитель метолгидрохиноновый; готовят следующим образом: смешивают растворы 1 и 2 в соотношении 1:2.

Раствор 1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 — до 1 $дм^3$;

калий углекислый (поташ) по ГОСТ 4221—76 — 60 г.

Раствор 2.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 — до 2 $дм^3$;

метол по ГОСТ 25664—83 — 6 г;

гидрохинон по ГОСТ 19627—74 — 15 г;

натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 195—77 — 90 г;

калий бромистый по ГОСТ 4160—74 — 6 г.

Допускается применение других контрастно работающих проявителей, состав которых указан в НТД на изготовление.

Фиксаж кислый.

Время проявления фотопластинок 3—5 мин при 18 °С.

Стандартные образцы цинка, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.315—97.

Примечание. Допускается применение других приборов и установок с использованием различных источников возбуждения, других фотопластинок, в том числе импортного производства, обеспечивающих получение метрологических характеристик, не уступающих регламентированным настоящим стандартом.

Раздел 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Пробы и стандартные образцы, имеющие вид электродов, затачивают на «крышу» (затачивают с двух сторон под углом в 45 ° с последующей заточкой верхней части электрода на горизонтальную прямоугольную площадку шириной 2—2,5 мм) и укрепляют в штативе таким образом, чтобы избежать экранирования разряда. Допускается заточка обоих электродов на полусферу или нижнего на плоскость, а верхнего на полусферу.

При выполнении анализа на приборах с фотоэлектрической регистрацией спектра допускается использование проб, стандартных образцов иной формы и иного размера.

На торцовой поверхности электродов не должно быть заметных на глаз царапин, раковин и других дефектов.

Расстояние между электродами 2—3 мм.

Источник возбуждения спектров — дуга переменного тока силой 5 А.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. Спектры фотографируют на кварцевом спектрографе средней дисперсии или дифракционном типа ДФС-8 (первый порядок, 600 штр/мм). Ширина щели спектрографа 0,015—0,020 мм, перед щелью устанавливается трехступенчатый ослабитель. Используют трехлинзовую или другие системы освещения щели. Промежуточная диафрагма — круглая.

При использовании приборов с фотоэлектрической регистрацией спектра, необходимо предварительно подобрать оптимальные условия возбуждения спектров, позволяющих получить необходимую чувствительность и точность результатов анализа.

Время экспонирования 20—40 с в зависимости от чувствительности фотопластинки.

Для определения содержания примесей в цинке используют пары линий, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Линии примесей, нм		Линии сравнения, Zn, нм	Диапазон массовых долей, %
Cu	324,75 282,44	271,25 или 301,84	0,0005—0,01 0,01—0,1
Fe	358,12 299,45 или 259,96	271,25 или 301,84	0,001—0,06 0,01—0,2
Cd	361,05 326,11	271,25 или 301,84	0,001—0,02 0,01—0,4
Pb	283,31 или 363,96 282,32	271,25 или 301,84	0,002—0,05 0,01—3,0
Sn	283,99 или 235,48 или 317,5	271,25	0,0007—0,05
Sb	287,79 или 231,15	271,25	0,01—0,4
Al	308,21 или 309,2	271,25	0,002—0,03

Примечание. Допускается применение других свободных от наложения аналитических линий, обеспечивающих метрологические характеристики результатов анализа, нормированные в стандарте.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. По два спектра стандартных образцов и по четыре спектра пробы фотографируют на одной фотопластинке. При помощи микрофотометра измеряют почернения аналитической линии определяемого элемента ($S_л$) и линии сравнения (S_{Zn}) и вычисляют разность $\Delta S = S_л - S_{Zn}$. По результатам фотометрирования стандартных образцов строят градуировочные графики для каждой определяемой примеси в координатах ΔS—$\lg C$.

При этом по оси ординат откладывают разности почернений линии примесей и линии сравнения, а по оси абсцисс — логарифмы концентраций соответствующих примесей в стандартных образцах.

По вычисленным значениям $\Delta S_{ср1} = \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{2}$ и $\Delta S_{ср2} = \frac{\Delta S_3 + \Delta S_4}{2}$ по графику определяют массовую долю примесей в пробе. Получают результаты двух параллельных определений.

Допускается для построения градуировочных графиков использовать полулогарифмическую бумагу и строить графики в координатах ΔS—C.

При фотоэлектрической регистрации спектра градуировочные графики строят в координатах I—$\lg C$,

где C — массовая доля примеси в образце сравнения;

I — показания выходного измерительного прибора, пропорциональные логарифму интенсивности линий определяемого элемента и линий сравнения.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных на одной фотопластинке по двум спектрограммам каждый, при фотографической регистрации спектра и среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (из трех измерений каждое) при фотоэлектрической регистрации.

Абсолютные значения разностей двух параллельных определений (показатель повторяемости — d) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости — D) с доверительной вероятностью 0,95 не должен превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Абсолютные допускаемые расхождения
В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	*d*	*D*
Железо	0,0010	0,0002	0,0003
	0,0020	0,0004	0,0006
	0,0040	0,0008	0,0011
	0,0080	0,0018	0,0022
	0,010	0,002	0,003
	0,020	0,004	0,006
	0,040	0,009	0,011
	0,080	0,018	0,022
	0,20	0,04	0,06
Кадмий	0,0010	0,0002	0,0003
	0,0020	0,0004	0,0006
	0,0040	0,0008	0,0011
	0,0080	0,0018	0,0022
	0,010	0,002	0,003
	0,020	0,004	0,006
	0,040	0,008	0,011
	0,080	0,018	0,022
	0,10	0,02	0,03
	0,20	0,04	0,06
	0,30	0,07	0,08
	0,40	0,09	0,11
Медь	0,00050	0,00011	0,00014
	0,0010	0,0002	0,0003
	0,0020	0,0004	0,0006
	0,0040	0,0008	0,0011
	0,0080	0,0018	0,0022
	0,010	0,002	0,003
	0,020	0,004	0,006
	0,040	0,009	0,011
	0,080	0,018	0,022
	0,10	0,02	0,03
Олово	0,00070	0,00015	0,00019
	0,0010	0,0002	0,0003
	0,0020	0,0004	0,0006
	0,0040	0,0008	0,0011
	0,0080	0,0018	0,0022
	0,010	0,002	0,003
	0,020	0,004	0,006
	0,050	0,011	0,014
Сурьма	0,010	0,002	0,003
	0,020	0,004	0,006
	0,040	0,009	0,011
	0,080	0,018	0,022
	0,10	0,02	0,03
	0,20	0,04	0,06
	0,40	0,09	0,11
Свинец	0,0020	0,0003	0,0004
	0,0030	0,0004	0,0006
	0,0040	0,0006	0,0008
	0,0080	0,0011	0,0015
	0,010	0,001	0,002
	0,020	0,003	0,004
	0,040	0,006	0,008

Продолжение табл. 2

В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	*d*	*D*
Свинец	0,080	0,011	0,015
	0,10	0,01	0,02
	0,20	0,03	0,04
	0,30	0,03	0,04
	0,60	0,07	0,08
	1,00	0,11	0,14
	2,00	0,22	0,30
	3,00	0,33	0,42
Алюминий	0,0020	0,0006	0,0006
	0,0050	0,0014	0,0015
	0,010	0,003	0,003
	0,020	0,006	0,006

Абсолютные допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей примесей рассчитывают методом линейной интерполяции или по формулам:

$d = 0{,}22\ \bar{c}$, $D = 0{,}28\ \bar{\bar{c}}$ — для железа, меди, кадмия, олова, сурьмы;

$d = 0{,}14\ \bar{c}$, $D = 0{,}19\ \bar{\bar{c}}$ — для свинца в диапазоне массовых долей от 0,002 % до 0,2 %;

$d = 0{,}11\ \bar{c}$, $D = 0{,}14\ \bar{\bar{c}}$ — для свинца в диапазоне массовых долей от 0,3 % до 3,0 %;

$d = 0{,}28\ \bar{c}$, $D = 0{,}30\ \bar{\bar{c}}$ — для алюминия,

где $\bar{c}$ — среднее арифметическое результатов параллельных определений;

$\bar{\bar{c}}$ — среднее арифметическое результатов двух анализов.

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.2000. Подписано в печать 09.03.2000. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 129 экз. С 4696. Зак. 207.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

Изменение № 4 ГОСТ 17261—77 Цинк. Спектральный метод анализа

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 30 от 07.12.2006)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 5676

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AZ, AM, BY, KZ, KG, MD, RU, TJ, TM, UZ, UA [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Вводная часть. Исключить марки: ЦВ1, Ц1С, Ц2С, Ц3С; заменить значение алюминия: 0,002 на 0,001.

Пункт 1.1 (последний абзац), раздел 2 (пятый абзац) дополнить словами: «или других размеров, в зависимости от размеров применяемых стандартных образцов».

Пункт 1.1а, подпункты 1.1а.1, 1.1а.2 изложить в новой редакции; дополнить подпунктами 1.1а.3, 1.1а.4:

«1.1а. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 со следующими дополнениями.

1.1а.1. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение 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 выполняется условие приемлемости по формуле

$$|X_1 - X_2| \le r, \qquad (1)$$

где X_1 и X_2 — результаты двух параллельных определений;

r — значение предела повторяемости, нормированное в методике анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$).

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2008—09—01.

(Продолжение см. с. 58)

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

$$(X_{max} - X_{min}) \le CR_{0,95}(4), \qquad (2)$$

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

$CR_{0,95}(4)$ — критический диапазон.

Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ вычисляют по формуле

$$CR_{0,95}(4) = f(4) \cdot \sigma_r, \qquad (3)$$

где $f(4)$ — коэффициент критического диапазона для четырех определений ($f(4) = 3{,}6$);

σ_r — среднеквадратичное отклонение повторяемости.

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 $\frac{X_2 + X_3}{2}$.

1.1а.2. Приемлемость результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (результаты получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования), оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le CD_{0,95}, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа массовой доли определяемого компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно;

$CD_{0,95}$ — значения критической разности.

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (5) — (7), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в обеих ла-

(Продолжение см. с. 59)

бораториях — (5); как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое значение результатов четырех определений во второй лаборатории — (6); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в обеих лабораториях - (7):

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

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}63r^2}; \quad (6)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}75r^2}, \quad (7)$$

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

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

Значения критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формулам (8) и (9), когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (8); как среднеарифметическое значение результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — (9):

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}60r^2}; \quad (8)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}73r^2}. \quad (9)$$

Значение критической разности $CD_{0,95}$ вычисляют по формуле (10), когда результаты анализа рассчитаны как медиана в обеих лабораториях

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - 0{,}70r^2}. \quad (10)$$

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 проба-

(Продолжение см. с. 60)

ми) и применяют необходимые корректирующие меры (совместный отбор и подготовка пробы, участие референтной лаборатории и др.) в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 (пп. 5.3.3, 5.3.4).

1.1а.3. Результаты анализа представляют числовым значением, которое должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение погрешности Δ, гарантируемой при применении метода анализа (далее — погрешность метода анализа), установленного настоящим стандартом.

1.1а.4. Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории приведен в приложении 1».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции:

«4.2. Параллельные определения получают на одной фотопластинке по двум спектрограммам каждое при фотографической регистрации спектра и из трех измерений каждое при фотоэлектрической регистрации.

Метрологические характеристики и нормативы методики анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r	Предел повторяемости при $n = 2$ r	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R	Предел воспроизводимости при $m = 2$ R	Границы погрешности $\pm\Delta$
Железо	0,0010	0,00008	0,0002	0,00010	0,0003	0,0002
	0,0020	0,00016	0,0004	0,00020	0,0006	0,0004
	0,0040	0,00032	0,0009	0,00040	0,0011	0,0008
	0,0080	0,00064	0,0018	0,00080	0,0022	0,0016
	0,010	0,0008	0,002	0,0010	0,003	0,002
	0,020	0,0016	0,004	0,0020	0,006	0,004
	0,040	0,0032	0,009	0,0040	0,011	0,008
	0,080	0,0064	0,018	0,0080	0,022	0,016
	0,20	0,016	0,04	0,020	0,06	0,04

(Продолжение см. с. 61)

Продолжение табл. 2

В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r	Предел повторяемости при $n = 2$ r	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R	Предел воспроизводимости при $m = 2$ R	Границы погрешности $\pm\Delta$
Кадмий	0,0010	0,00008	0,0002	0,00010	0,0003	0,0002
	0,0020	0,00016	0,0004	0,00020	0,0006	0,0004
	0,0040	0,00032	0,0009	0,00040	0,0011	0,0008
	0,0080	0,00064	0,0018	0,00080	0,0022	0,0016
	0,010	0,0008	0,002	0,0010	0,003	0,002
	0,020	0,0016	0,004	0,0020	0,006	0,004
	0,040	0,0032	0,009	0,0040	0,011	0,008
	0,080	0,0064	0,018	0,0080	0,022	0,016
	0,10	0,008	0,02	0,010	0,03	0,02
	0,20	0,016	0,04	0,020	0,06	0,04
	0,30	0,024	0,07	0,030	0,08	0,06
	0,40	0,032	0,09	0,040	0,11	0,08
Медь	0,00050	0,000040	0,00011	0,000050	0,00014	0,00010
	0,0010	0,00008	0,0002	0,00010	0,0003	0,0002
	0,0020	0,00016	0,0004	0,00020	0,0006	0,0004
	0,0040	0,00032	0,0009	0,00040	0,0011	0,0008
	0,0080	0,00064	0,0018	0,00080	0,0022	0,0016
	0,010	0,0008	0,002	0,0010	0,003	0,002
	0,020	0,0016	0,004	0,0020	0,006	0,004
	0,040	0,0032	0,009	0,0040	0,011	0,008
	0,080	0,0064	0,018	0,0080	0,022	0,016
	0,10	0,008	0,02	0,010	0,03	0,02
Олово	0,00070	0,000056	0,00015	0,000070	0,00020	0,00014
	0,0010	0,00008	0,0002	0,00010	0,0003	0,0002
	0,0020	0,00016	0,0004	0,00020	0,0006	0,0004
	0,0040	0,00032	0,0009	0,00040	0,0011	0,0008

(Продолжение см. с. 62)

Продолжение табл. 2

В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r	Предел повторяемости при $n = 2$ r	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R	Предел воспроизводимости при $m = 2$ R	Границы погрешности $\pm\Delta$
Олово	0,0080	0,00064	0,0018	0,00080	0,0022	0,0016
	0,010	0,0008	0,002	0,0010	0,003	0,002
	0,020	0,0016	0,004	0,0020	0,006	0,004
	0,050	0,0040	0,011	0,0050	0,014	0,010
Сурьма	0,010	0,0008	0,002	0,0010	0,003	0,002
	0,020	0,0016	0,004	0,0020	0,006	0,004
	0,040	0,0032	0,009	0,0040	0,011	0,008
	0,080	0,0064	0,018	0,0080	0,022	0,016
	0,10	0,008	0,02	0,010	0,03	0,02
	0,20	0,016	0,04	0,020	0,06	0,04
	0,40	0,032	0,09	0,040	0,11	0,08
Свинец	0,0020	0,00010	0,0003	0,00014	0,0004	0,0003
	0,0030	0,00015	0,0004	0,00021	0,0006	0,0004
	0,0040	0,00020	0,0006	0,00028	0,0008	0,0005
	0,0080	0,00040	0,0011	0,00056	0,0015	0,0010
	0,010	0,0005	0,001	0,0007	0,002	0,001
	0,020	0,0010	0,003	0,0014	0,004	0,003
	0,040	0,0020	0,006	0,0028	0,008	0,005
	0,080	0,0040	0,011	0,0056	0,015	0,010
	0,10	0,005	0,01	0,007	0,02	0,01
	0,20	0,010	0,03	0,014	0,04	0,03
	0,30	0,012	0,03	0,015	0,04	0,03
	0,60	0,024	0,07	0,030	0,08	0,06
	1,00	0,04	0,11	0,05	0,14	0,10
	2,00	0,08	0,22	0,10	0,28	0,20
	3,00	0,12	0,33	0,15	0,42	0,30

(Продолжение см. с. 63)

Окончание табл. 2

В процентах

Определяемый элемент	Массовая доля элемента	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r	Предел повторяемости при $n = 2$ r	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R	Предел воспроизводимости при $m = 2$ R	Границы погрешности $\pm\Delta$
Алюминий	0,0010	0,00010	0,0003	0,00011	0,0003	0,0002
	0,0020	0,00020	0,0006	0,00022	0,0006	0,0004
	0,0050	0,00050	0,0014	0,00055	0,0015	0,0011
	0,010	0,0010	0,003	0,0011	0,003	0,002
	0,020	0,0020	0,006	0,0022	0,006	0,004
	0,030	0,0030	0,008	0,0033	0,009	0,006

Значения метрологических характеристик и нормативы методики анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) для промежуточных массовых долей элементов рассчитывают методом линейной интерполяции или по формулам:

- для железа, меди, кадмия, олова, сурьмы

$$\sigma_r = 0,08\,\overline{\overline{X}}; \quad (11)$$

$$\sigma_R = 0,10\,\overline{\overline{X}}; \quad (12)$$

$$r = 0,22\,\overline{\overline{X}}; \quad (13)$$

$$R = 0,28\,\overline{\overline{X}}; \quad (14)$$

$$\Delta = 0,20\,\overline{\overline{X}}; \quad (15)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,0020 % до 0,20 % включительно

$$\sigma_r = 0,05\,\overline{\overline{X}}; \quad (16)$$

$$\sigma_R = 0,07\,\overline{\overline{X}}; \quad (17)$$

$$r = 0,14\,\overline{\overline{X}}; \quad (18)$$

(Продолжение см. с. 64)

$$R = 0{,}19\,\overline{\overline{X}};\qquad (19)$$

$$\Delta = 0{,}13\,\overline{\overline{X}};\qquad (20)$$

- для свинца в диапазоне массовых долей от 0,20 % до 3,00 % включительно

$$\sigma_r = 0{,}04\,\overline{X};\qquad (21)$$

$$\sigma_R = 0{,}05\,\overline{\overline{X}};\qquad (22)$$

$$r = 0{,}11\,\overline{X};\qquad (23)$$

$$R = 0{,}14\,\overline{\overline{X}};\qquad (24)$$

$$\Delta = 0{,}10\,\overline{\overline{X}};\qquad (25)$$

- для алюминия

$$\sigma_r = 0{,}10\,\overline{X};\qquad (26)$$

$$\sigma_R = 0{,}11\,\overline{\overline{X}};\qquad (27)$$

$$r = 0{,}28\,\overline{X};\qquad (28)$$

$$R = 0{,}30\,\overline{\overline{X}};\qquad (29)$$

$$\Delta = 0{,}21\,\overline{\overline{X}},\qquad (30)$$

где σ_r — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

σ_R — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

r — значение предела повторяемости;

R — значение предела воспроизводимости;

Δ — границы погрешности;

$\overline{X}$ — среднеарифметическое значение или медиана результатов определений;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов анализа».

Стандарт дополнить приложением — 1:

(Продолжение см. с. 65)

«Приложение 1
(рекомендуемое)

Контроль точности и стабильности результатов анализа

1. Оперативный контроль точности результатов анализа

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

Периодичность проведения контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.).

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

1.1. Оперативный контроль повторяемости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел повторяемости r для результатов n параллельных определений ($n = 2$) или критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ согласно 1.1а.1 настоящего стандарта.

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

1.2. Оперативный контроль промежуточной прецизионности

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел промежуточной прецизионности R_W.

Для контроля промежуточной 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

(Продолжение см. с. 66)

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R_W , \qquad (1)$$

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

R_W — значение предела промежуточной прецизионности.

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

1.3. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — критическая разность $CD_{0,95}$ согласно 1.1а.2 настоящего стандарта.

Для контроля воспроизводимости сравнивают результаты анализа одной и той же пробы, выполненные одним и тем же методом в соответствии с настоящим стандартом в разных лабораториях.

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).

1.4. Оперативный контроль правильности

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

Норматив контроля — критическое значение K.

1.4.1. Оперативный контроль правильности по стандартным образцам

Образцами для контроля являются стандартные образцы, разработанные согласно ГОСТ 8.315.

Одновременно с анализом проб, в соответствии с методами настоящего стандарта, проводят анализ стандартного образца состава цинка. Содержание определяемого элемента в стандартном образце и анализируемой пробе не должно отличаться более чем в два раза.

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

(Продолжение см. с. 67)

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X} - X_{ат}\right| \le K, \qquad (2)$$

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

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

K — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right) + S_{(A)}^2}, \qquad (3)$$

где σ_R — среднеквадратичное отклонение воспроизводимости;

σ_r — среднеквадратичное отклонение повторяемости;

n — число результатов единичных определений стандартного образца;

$S_{(A)}$ — оценка среднеквадратичного отклонения аттестованного значения стандартного образца.

1.4.2. Оперативный контроль правильности по альтернативному (независимому) методу

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Сравнивают результаты анализа одних и тех же проб, полученные по двум принципиально различающимся методам, включенным в настоящий стандарт, или по стандартизованному и какому-либо другому аттестованному методу, имеющему погрешность, не превышающую погрешность стандартизованного метода.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le K, \qquad (4)$$

где $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ — результаты анализа, полученные по контролируемому и контрольному методам соответственно;

K — критическое значение, вычисляемое по формуле

$$K = 2S, \qquad (5)$$

где S — оценка общего среднеквадратичного отклонения для контролируемого и контрольного методов

(Продолжение см. с. 68)

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \qquad (6)$$

где S_1 и S_2 — оценки среднеквадратичных отклонений контролируемого и контрольного методов соответственно:

$$S_1 = \sqrt{\sigma_{R_1}^2 - \sigma_{r_1}^2 \left(1 - \frac{1}{n_1}\right)}; \qquad (7)$$

$$S_2 = \sqrt{\sigma_{R_2}^2 - \sigma_{r_2}^2 \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)}, \qquad (8)$$

где σ_{R_1} и σ_{R_2} — среднеквадратичные отклонения воспроизводимости контролируемого и контрольного методов соответственно;

σ_{r_1} и σ_{r_2} — среднеквадратичные отклонения повторяемости контролируемого и контрольного методов соответственно;

n_1 и n_2 — число результатов единичных определений по контролируемому и контрольному методам соответственно.

2. Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6 (разд. 6)».

(ИУС № 3 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru