
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

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

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 прецизионности 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—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.019—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

- 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

П р и м е ч а н и е — 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 $\pm 0,2$ мг;
- атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атолизатором, снабженный лампой с полым катодом для определения меди;
- стаканы лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 400 см³;
- колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 1000 см³;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 50, 100 см³;
- пипетки по ГОСТ 29169 вместимостью 5, 10, 20 см³;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5, 10 см³;
- 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/см³;
- 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.

П р и м е ч а н и е — Допускается использование других видов оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не уступающими стандартизованному (проверка точности по результатам внутрिलाбораторного 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 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Затем прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, затем доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ 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 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния. В полученный раствор добавляют 40 см³ соляной кислоты, затем разбавляют до 200 см³ водой и добавляют 14,3 г карбоната натрия, предварительно растворенного в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, 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 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, окисляют раствор, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния. В полученный раствор добавляют 20 см³ соляной кислоты, затем разбавляют до 200 см³ водой и добавляют 2,3 г ортоборной кислоты, предварительно растворенной в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, 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 см³, растворяют в 20 см³ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 2—3 см³ азотной кислоты, нагревают до кипения и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, 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 см³ соляной кислоты при нагревании, затем прибавляют 50 см³ 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, прокалывают 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 см³ 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 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, и полученный раствор присоединяют к основному.

Объединенный фильтрат выпаривают до 50 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

8.4 Если материалы труднорастворимы, навеску пробы помещают в тефлоновый стакан или платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 15 см³ хлорной кислоты, 20 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до появления белых паров. После охлаждения в полученный раствор прибавляют 10 см³ фтористоводородной кислоты и снова выпаривают до образования влажных солей. К остатку прибавляют 20 см³ насыщенного раствора ортоборной кислоты. Стенки стакана или чашки ополаскивают водой и раствор снова выпаривают до появления белых паров.

К остатку прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор нагревают до растворения солей, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, 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 см³ (при массовой доле меди от 0,05 % до 0,2 %) или 5 см³ (при массовой доле меди от 0,2 % до 1 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ 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 см³:

- 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см³ 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 см³ (для варианта с измерением абсорбции при 324,8 нм);

- 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ стандартного раствора меди А, что соответствует массам 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мкг меди в 1 см³ (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 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят водой до объема 100 см³ 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).

П р и м е ч а н и е — 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

$$X = \frac{(C_1 - C_2)VVK}{mV_210^6} 100, \quad (1)$$

где C_1 — найденная массовая концентрация меди в фотометрируемом растворе, мкг/см³;

C_2 — найденная массовая концентрация меди в фотометрируемом растворе для раствора холостого опыта, мкг/см³;

V — общий объем пробы, см³;

V_1 — объем фотометрируемого раствора, см³;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески 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.

Т а б л и ц а 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_p , при $P = 0,95$	Норматив контроля внутрिलाбораторной прецизионности R_n , 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

Т а б л и ц а 2 — Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности методики

В процентах

Массовая доля меди	Показатель точности, предел допускаемой погрешности $\pm \Delta$, при $P = 0,95$	Показатель воспроизводимости σ_R	Показатель повторяемости σ_r	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности σ_{Rn}
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

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (2)$$

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:

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

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 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 $CR_{0,95}$ [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_n (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

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R_n, \quad (A.1)$$

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

R_n — 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_n 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

$$|\bar{X} - X_{ат}| \leq K_n, \quad (A.2)$$

где \bar{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_n — 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 (A.4) — (A.6) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднееарифметическое результатов двух параллельных определений в обеих лабораториях — по формуле (A.4); как среднееарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднееарифметическое результатов четырех определений во второй лаборатории — по формуле (A.5); как среднееарифметическое результатов четырех определений в обеих лабораториях — по формуле (A.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 (A.7) и (A.8) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднееарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (A.7); как среднееарифметическое результатов четырех определений в первой лаборатории и как медиана во второй лаборатории — по формуле (A.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 (A.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 среднееарифметическое.

В противном случае выясняют причины наличия противоречий между результатами двух лабораторий (наличие систематической ошибки анализа в одной из лабораторий, различие между испытываемыми 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).

A.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 |

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 $\frac{1}{4}$. 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.

www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЗВМ.

Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.