ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 16273.0—85, ГОСТ 16273.1—85

Издание официальное

Цена 5 коп.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

РАЗРАБОТАНЫ Министерством цветной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Б. М. Рогов, Э. Н. Гадзалов, Ю. Н. Семавин, О. Д. Рябкова, Э. Б. Маковская

ВНЕСЕНЫ Министерством цветной металлургии СССР

Член Коллегии **А. П. Снурников**

УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 января 1985 г. № 208

УДК 669.776 : 543.42 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Общие требования к методу спектрального анализа

Technical selenium. General requirements for method of spectral analysis

ГОСТ 16273.0—85

Взамен ГОСТ 16273.0—71

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 января 1985 г. № 208 срок действия установлен

с 01.07.86
до 01.07.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к методу спектрального анализа технического селена.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования — по ГОСТ 20996.0—82 с дополнениями.

1.1.1. Отбор и подготовка проб к анализу — по ГОСТ 10298—79.

1.1.2. Почернения линий определяемого элемента и линии элемента сравнения (фона) должны находиться на линейной части характеристической кривой фотопластинки.

Спектры определяемого элемента и стандартного образца для градуировки снимают на одни и те же пластинки.

1.1.3. Массовую долю примесей определяют параллельно в двух навесках, снимая по три спектрограммы от каждой навески на одну пару пластинок. Относительное среднее квадратическое отклонение не должно превышать 0,10.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $P=0{,}95$ не должны превышать величин, рассчитанных по формуле

$$d=S_r\cdot\overline{X}\cdot Q(P,\ n);\ d=0{,}3\cdot\overline{X},$$

где S_r — относительное среднее квадратическое отклонение;

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1985

$\overline{X}$ — среднее арифметическое параллельных определений;

$Q(P, n)$ — коэффициент распределения размаха параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$.

1.1.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок не реже одного раза в месяц. Величину добавок выбирают такой, при которой аналитический сигнал увеличивался в 1,5—2 раза. Найденную величину добавки рассчитывают как разность между содержанием определяемого компонента в пробе с добавкой ($C_{п+д}$) и результатом анализа пробы ($C_п$). Результат анализа считается правильным, если найденная величина добавки отличается от расчетного содержания на величину не более чем $0{,}15 \cdot \sqrt{C_п^2+C_{п+д}^2}$.

2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2.1. При проведении спектрального анализа технического селена должны соблюдаться требования ГОСТ 20996.0—82 и нормативно-технической документации по правилам безопасной работы.

2.2. Все установки лаборатории спектрального анализа должны быть размещены на расстоянии не менее чем 1,5 м одна от другой.

2.3. Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны озона, окислов азота, металлов, выделяющихся в источниках возбуждения спектров и оказывающих вредное действие 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.

2.4. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен осуществляться в соответствии с ГОСТ 12.1.005—76, ГОСТ 12.1.007—76.

Редактор *С. И. Бобарыкин*
Технический редактор *Н П. Замолодчикова*
Корректор *В. С. Черная*

Сдано в наб 20 02 85 Подп к печ 16 04 85 1,25 усл п л 1,25 усл кр отт 1,17 уч изд л
Тир 12 000 Цена 5 коп

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер , 3
Тип «Московский печатник», Москва, Лялин пер , 6 Зак 294

Изменение № 1 ГОСТ 16273.0—85 Селен технический. Общие требования к методу спектрального анализа

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол № 64-П от 27.02.2014)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 9132

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

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации[1]

Стандарт дополнить разделами — 1а — 1в (перед разделом 1):

«1а. Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010—99* Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

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

ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия

ГОСТ 16273.1—2014 Селен технический. Методы спектрального анализа

ГОСТ 20996.0—2014 Селен технический. Общие требования к методам измерений

ГОСТ 25086—2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

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

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.

1б. Методы проверки приемлемости результатов, получаемых в условиях повторяемости и воспроизводимости

1б.1. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, осуществляют при получении каждого результата измерений рабочих проб.

1б.2. Процедура проверки приемлемости результатов параллельных определений предусматривает сравнение абсолютного расхождения между наибольшим $X_{max,n}$ и наименьшим $X_{min,n}$ n-результатами единичных измерений (определений) r_k, выполненными в соответствии с методикой измерений, с пределом повторяемости r.

Если выполняется условие

$$r_k = X_{max,n} - X_{min,n} \le r, \qquad (1)$$

то за результат измерений принимают среднеарифметическое значение из n-результатов единичных измерений X_i (i = 1,..., n).

Если условие (1) не выполняется, проводят процедуру, описанную в 1б.3.

1б.3. Получают еще m параллельных определений, при этом $m = n$, если процедура измерений не является дорогостоящей, и $m = 1$, если процедура измерений является дорогостоящей.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

---

[1] Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2015—09—01.

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение из $n + m$ результатов единичных измерений при выполнении условия

$$r_k = X_{\max,n+m} - X_{\min,n+m} \le CR_{0,95}(n + m), \quad (2)$$

где $X_{\max,n+m}$ — максимальный из $n + m$ результатов единичных измерений;

$X_{\min,n+m}$ — минимальный из $n + m$ результатов единичных измерений;

$CR_{0,95}(n + m)$ — значение критического диапазона для числа результатов единичных измерений $n + m$.

Значение критического диапазона $CR_{0,95}(n + m)$ рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(n + m) = Q(P, n + m)\sigma_r, \quad (3)$$

где $Q(P,n + m)$ — коэффициент, зависящий от числа $n + m$ результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности P. Значения коэффициента $Q(P, n + m)$ для принятой вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1;

σ_r — СКО повторяемости, рассчитанное по формуле

$$\sigma_r = \frac{r}{Q(P,n)}, \quad (4)$$

где r — предел повторяемости;

$Q(P, n)$ — коэффициент, зависящий от принятой вероятности P и числа параллельных определений n. Значения $Q(P, n)$ приведены в таблице 1 для принятой вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Число результатов параллельных измерений n или $(n + m)$	Значения коэффициента $Q(P, n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$
2	2,8
3	3,3
4	3,6
5	3,9
6	4,0

1б.4. Если условие (3) не выполняется, необходимо выяснить причины, приводящие к неприемлемым результатам измерений, и принять меры к их устранению или за окончательный результат измерений может быть принята медиана $\overline{X}_{med(n+m)}$ $(n + m)$ результатов единичных измерений.

1б.5. Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предел воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднеарифметическое значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6.

1б.6. При проверке приемлемости двух результатов измерений, полученных по одной методике измерений с различными значениями показателей прецизионности (при их интервальном представлении), предел повторяемости r, промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ и воспроизводимости R рассчитывают по формулам:

$$r = 0,71\sqrt{r_{\min}^2 + r_{\max}^2}, \quad (5)$$

где $r_{\min}$ и $r_{\max}$ — пределы повторяемости, соответствующие значениям определяемого компонента в пробе;

$$R_{I(TO)} = 0,71\sqrt{R_{I(TO)1}^2 + R_{I(TO)2}^2}, \quad (6)$$

где $R_{I(TO)1}$ и $R_{I(TO)2}$ — пределы промежуточной прецизионности;

$$R = 0,71\sqrt{R_1^2 + R_2^2}, \quad (7)$$

где R_1 и R_2 — показатели воспроизводимости.

1в. Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории

1в.1. Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют для методик измерений с установленными показателями точности (правильности и прецизионности) и допущенными к применению в установленном порядке в соответствии с ГОСТ 8.010.

1в.2. При реализации методик измерений в лаборатории обеспечивают оперативный контроль процедуры измерений и контроль стабильности результатов измерений.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приводят во внутренних документах лаборатории.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

1в.3. В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по [3];
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении;
- другие методики измерений с установленными показателями точности (контрольные методики измерений).

1в.4. Контроль процедуры измерений с применением ОК состоит в сравнении результата контрольного определения аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ с аттестованным значением C по [2]. При этом применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах анализируемых проб не должны вносить в результаты измерений статистически значимую погрешность). Погрешность аттестованного значения ОК должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов измерений.

Если при проведении контроля применяют ОК, которые не использовались при установлении показателя точности результатов измерений, в случае превышения погрешности ОК одной трети погрешности методики измерений, допускается норматив контроля K рассчитывать по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{АТ}}^2 + \Delta_{\overline{X}}^2}, \qquad (8)$$

где $\Delta_{\text{АТ}}$ — погрешность аттестованного значения ОК;

$\Delta_{\overline{X}}$ — значение показателя точности результатов измерений, соответствующее аттестованному значению ОК.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия:

$$|X - C| \le K_{\text{гр}}, \qquad (9)$$

где C — аттестованное значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

X — найденное по градуировочному графику значение массовой концентрации компонента в градуировочном образце;

$K_{\text{гр}}$ — значение норматива контроля стабильности градуировочного графика, установленное в лаборатории при построении градуировочного графика.

1в.5. Оперативный контроль процедуры измерений с применением метода добавок, контрольной методики измерений или метода разбавления пробы реализуют в соответствии с алгоритмами, приведенными в [2]. Допускается использовать и другие способы оперативного контроля процедуры измерений.

1в.6. Для проверки стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют процедуры контроля согласно ГОСТ ИСО 5725-6 и [2]».

Подраздел 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 20996.0—82 на ГОСТ 20996.0, ГОСТ 25086.

Пункты 1.1.2—1.1.4 изложить в новой редакции:

«1.1.2. С целью селективного определения компонента требуется выбор спектральной аналитической линии, свободной от наложения линий матрицы химического состава анализируемой пробы.

1.1.3. При определениях методом атомной эмиссии (фотометрии пламени) длину волны, состав газа пламени, восстановительное или окислительное действие пламени, поворот горелки и другие условия измерения выбирают так, чтобы достигнуть оптимальных измерений по чувствительности и точности для соответствующего компонента и прибора.

1.1.4. При использовании методов измерений (ГОСТ 16273.1) при условии достижения метрологических характеристик, указанных в методике измерений, допускается:

- использовать при проведении измерений различные резонансные спектральные линии;
- использовать автоматизированные системы построения градуировочных графиков, проводить измерения в автоматизированном режиме с выдачей результатов измерений на бумажном или электронном носителях;
- последовательно определять несколько компонентов из одной навески пробы после ее разложения и соответствующего разбавления раствора пробы таким образом, чтобы массовая концентрация (масса) определяемого компонента в нем находилась в пределах массовых концентраций (массы) градуировочного графика».

Подраздел 1.1 дополнить пунктом — 1.1.5:

«1.1.5. Массовую долю примесей определяют в навесках, равных параллельным определениям, число которых указывается в конкретном методе измерений, но не менее двух. Одновременно с проведением измерений в тех же условиях проводят контрольный опыт для внесения соответствующей поправки в результат измерений. При определении примесей число параллельных определений при контрольном опыте должно соответствовать числу параллельных определений, указанному в методе измерений».

Раздел 2 изложить в новой редакции:

«2. Требования безопасности

Требования безопасности — по ГОСТ 25086 и ГОСТ 20996.0».

Стандарт дополнить разделом — «Библиография»:

«Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004 — Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003 — Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке».

(ИУС № 3 2015 г.)