

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р  
53659—  
2009

---

## РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Определение содержания марганца.  
Атомно-абсорбционный метод с возбуждением  
в пламени

Издание официальное

БЗ 3—2009/113



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 № 1024-ст от 15 декабря 2009 г.

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 9682-1:1991 «Руды железные. Определение содержания марганца. Часть 1. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени (ISO 9682-1:1991 «Iron ores — Determination of manganese content — Part 1: Flame atomic absorption spectrometric method»)

### 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*

© Стандартиформ, 2010

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

## Определение содержания марганца. Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Determination of manganese content. Flame atomic absorption method

Дата введения — 2010—07—01

## 1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения марганца при массовой доле от 0,02 % до 10 % в пересчете на оксид марганца (II).

## 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 1770—74 (ИСО 1042—83; ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия
- ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
- ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
- ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
- ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
- ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. 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 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
- ГОСТ 23581.0—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Общие требования к методам химического анализа
- ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования
- ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
- ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
- ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. 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

- к электробезопасности — по ГОСТ 12.1.019;
- к оборудованию производственному (общие требования) — по ГОСТ 12.2.003;
- к воздуху рабочей зоны — по ГОСТ 12.1.005;
- 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

Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени основан на измерении резонансного поглощения света от источника свободными атомами марганца на длине волны 279,5 нм при распылении анализируемых растворов и растворов сравнения в пламя воздух — ацетилен или оксид азота (I) — ацетилен. Пробу переводят в раствор обработкой смесью кислот или сплавлением.

## 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 не менее 1000 °С;
- шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру не менее  $(100 \pm 5)$  °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 атомизатором, снабженный лампой с полым катодом для определения марганца;
- стаканы лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 400, 1000 см<sup>3</sup>;
- колбы конические по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см<sup>3</sup>;
- колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 250, 500, 1000 см<sup>3</sup>;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 50, 100, 500 см<sup>3</sup>;
- пипетки по ГОСТ 29169 вместимостью 1, 5, 10, 25 см<sup>3</sup>;
- пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1 и 10 см<sup>3</sup>;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563;
- тигельные щипцы с наконечниками из платины по ГОСТ 6563;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1 и 1:50;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и 1:4;
- кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;
- калия перманганат по ГОСТ 20490 (см. 7.2);
- калий азотнокислый по ГОСТ 4217;
- натрия карбонат по ГОСТ 83;
- натрия тетраборат 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборат натрия нагревают постепенно до температуры от 350 °С до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5 ч;
- смесь для сплавления (тщательно перемешивают измельченные безводные тетраборат и карбонат натрия в массовом соотношении 1:2). Смесь хранят в закрытой банке;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 (96 % — 98 % железа) или другой железный порошок с массовой долей марганца не более 0,01 %;
- марганец металлический по ГОСТ 6008 марки не ниже 997;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- воздух сжатый;
- оксид азота (I) газообразный в баллонах;
- ацетон по ГОСТ 2603;
- фильтры обеззоленные по [1], средней плотности.

### Примечания

- 1 Применяемые средства измерений должны быть поверены; испытательное оборудование — аттестовано.
- 2 Допускается применение других средств измерений, оборудования, материалов и реактивов, обеспечивающих проведение анализа с установленной погрешностью.

## 7 Подготовка к проведению анализа

### 7.1 Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 15054.

### 7.2 Приготовление стандартных растворов

Раствор А готовят одним из приведенных способов:

Способ 1: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и обрабатывают смесью 50 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Раствор сливают, металл промывают шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при температуре  $(100 \pm 5)$  °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,3873 г

растворяют в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

Способ 2: 1,1140 г перекристаллизованного перманганата калия помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10—12 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Остаток охлаждают, стенки стакана ополаскивают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см<sup>3</sup> воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А соответствует 1 мг оксида марганца (II).

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б соответствует 0,1 мг оксида марганца (II).

Допускается использование аттестованных смесей.

**Примечание** — Допускается использование аттестованных смесей, приготовленных из ГСО состава растворов ионов марганца (II), например из ГСО 7266—96, ГСО 7443—98 (комплект 8к), ГСО 7875—2000(НК-ЭК), ГСО 8056—94/805894 (комплект № 10К).

### 7.3 Приготовление фоновых растворов

12 г карбонильного железа или другого железного порошка с массовой долей марганца не более 0,01 % помещают в стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты при нагревании, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям, до прекращения вспенивания. Полученный раствор охлаждают и добавляют еще 400 см<sup>3</sup> соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют 48 г карбоната натрия и 24 г тетрабората натрия (при разложении пробы сплавлением) или 32 г карбоната натрия и 16 г тетрабората натрия (при кислотном разложении пробы), предварительно растворенных в воде. Для удаления углекислого газа раствор кипятят, затем охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, перемешивают.

## 8 Проведение анализа

### 8.1 Кислотное разложение

Навеску воздушно-сухой пробы массой 0,500 г помещают в стакан вместимостью 150—250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и медленно нагревают до разложения материала. Затем в стакан добавляют 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 0,2 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревать еще в течение 15 мин, затем снимают стекло и выпаривают досуха. Стакан охлаждают, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, 30 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей. Стакан охлаждают, фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. 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, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают. К остатку прибавляют 1,2 г смеси, для сплавления нагревают в электрической муфельной печи до 1000 °С (или ставят в горячую печь) и сплавляют при температуре от 1000 °С до 1100 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель извлекают из печи и, осторожно поворачивая его, равномерно распределяют охлаждающийся плав по стенкам тигля. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают его водой.

### 8.2 Щелочное сплавление

В платиновый тигель помещают 1,8 г смеси для сплавления, затем в навеску пробы массой 0,500 г добавляют от 0,01 до 0,03 г калия азотнокислого и перемешивают. Тигель нагревают в электрической муфельной печи до 1000 °С (или ставят в горячую печь) и сплавляют при температуре от 1000 °С до 1100 °С до полного расплавления навески и получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают его водой.



При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) более 1 % во избежание порчи платины для выщелачивания плава заливают тигель в стакане 80—100 см<sup>3</sup> кипящей воды, при перемешивании нагревают. После полного распада плава при энергичном перемешивании добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, затем тигель извлекают из стакана, ополаскивают водой.

8.3 При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) до 1,5 % раствор, полученный по п. 8.1 или 8.2, выпаривают примерно до 70 см<sup>3</sup>, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

При массовой доле марганца в пересчете на оксид марганца (II) более 1,5 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят водой до метки и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют через фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвоту полученного раствора в соответствии с таблицей 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают соответствующий способу разложения фоновый раствор, доводят водой до метки и перемешивают.

Т а б л и ц а 1 — Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II), %	Аликвота раствора, см <sup>3</sup>	Масса марганца в пересчете на оксид марганца (II), в аликвоте раствора, мг	Объем фонового раствора, см <sup>3</sup>
От 0,02 до 0,20 включ.	Весь раствор	От 0,1 до 1,0	—
Св. 0,2 » 2,0 »	10	» 0,1 » 1	22,5
» 2 » 5 »	10	» 0,4 » 1	24,0
» 5 » 10 »	5	» 0,5 » 1	24,5

8.4 Для внесения поправки на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят холостой опыт. Аликвоты раствора холостого опыта и анализируемой пробы должны быть равны.

8.5 Градуировочные растворы готовят, отбирая в семь мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> соответственно 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца Б и по 25 см<sup>3</sup> фонового раствора. В колбы добавляют воду до метки и перемешивают. Концентрация марганца в растворах соответствует массам 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг оксида марганца (II) в 1 см<sup>3</sup>.

8.6 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным на массовую долю оксида марганца (II) в соответствии с ГОСТ 8.315, близких по химическому составу к анализируемым пробам, проводя их через весь ход анализа (см. 8.1—8.3), например ГСО 922-93п (P5a), ГСО 1132-85п (P3), ГСО 685-83п (P6), ГСО 281-83п (P7).

#### П р и м е ч а н и я

1 Поскольку диапазон пропорциональности величины абсорбции массовой концентрации марганца в растворе зависит от чувствительности применяемых приборов, предлагаемые массы марганца в анализируемых растворах (см. 8.3) и в градуировочных растворах (см. 8.5) следует считать рекомендуемыми.

2 Концентрацию стандартных и градуировочных растворов можно выражать как массу марганца в 1 см<sup>3</sup>, а пересчет на оксид марганца (II) проводить непосредственно при вычислении результатов анализа.

8.7 Растворы проб и холостого опыта, а также градуировочные растворы, приготовленные согласно таблице 1, распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя или в пламя оксид азота (I)-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм. Условия измерения и режим («поглощение», «концентрация» или способ ограничивающих растворов) подбирают в соответствии с используемым прибором. При любом режиме измерений в ходе установления зависимости аналитического сигнала от концентрации необходимо учитывать величину абсорбции градуировочного раствора, не содержащего оксида марганца (II), а в ходе фотометрирования проб — величину абсорбции холостого опыта.

## 9 Обработка результатов

9.1 Массовую долю марганца в пересчете на оксид марганца (II), в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) V V_0 K}{m V_2 10^6} 100, \quad (1)$$

где  $C_1$  — найденная по градуировочному графику массовая концентрация марганца в пересчете на оксид марганца (II), мкг/см<sup>3</sup>;

- $C_2$  — найденная по градуировочному графику массовая концентрация марганца в пересчете на оксид марганца (II) для раствора холостого опыта, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $V$  — общий объем пробы, см<sup>3</sup>;  
 $V_1$  — объем фотометрируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  — объем аликвотной части раствора, см<sup>3</sup>;  
 $m$  — 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 2 и 3.

Т а б л и ц а 2 — Значения нормативов контроля качества результатов анализа

В процентах

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II)	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 $K_{pl}$ , при $P = 0,95$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{pl}$ , при $P = 0,95$
Св. 0,02 до 0,05 включ.	0,007	0,009	0,010	0,005	0,009
» 0,05 » 0,10 »	0,011	0,014	0,016	0,008	0,013
» 0,10 » 0,20 »	0,017	0,022	0,024	0,012	0,020
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04
» 0,50 » 1,0 »	0,05	0,06	0,07	0,03	0,06
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,09	0,10	0,05	0,08
» 2,0 » 5,0 »	0,12	0,16	0,18	0,09	0,15
» 5,0 » 10,0 »	0,19	0,25	0,27	0,13	0,23

Т а б л и ц а 3 — Значения показателей точности, воспроизводимости и прецизионности методики

В процентах

Массовая доля марганца в пересчете на оксид марганца (II)	Показатель точности, предел допускаемой погрешности $\pm \Delta$ , при $P = 0,95$	Показатель воспроизводимости $\sigma_R$	Показатель повторяемости $\sigma_r$	Показатель внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rpl}$
Св. 0,020 до 0,050 включ.	0,007	0,0037	0,0028	0,0031
» 0,05 » 0,10 »	0,011	0,0056	0,0039	0,0047
» 0,10 » 0,20 »	0,017	0,0086	0,0060	0,0072
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,015	0,011	0,013
» 0,50 » 1,0 »	0,05	0,024	0,017	0,020
» 1,0 » 2,0 »	0,07	0,036	0,025	0,030
» 2,0 » 5,0 »	0,13	0,064	0,045	0,054
» 5,0 » 10,0 »	0,19	0,098	0,069	0,082

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

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 2).

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



За результат анализа в этом случае 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  $l$ , равного 4, который приведен в таблице 2.

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 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  $\Delta$  при  $P = 0,95$ , гарантируемого при применении метода анализа, установленного настоящим стандартом (см. таблицу 3).

## 10 Точность

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

10.2 Контроль точности и стабильности результатов выполняют в соответствии с приложением А.

**Приложение А**  
**(рекомендуемое)**

**Рекомендуемый порядок контроля точности и стабильности результатов при реализации методик анализа в лаборатории**

Контроль точности результатов анализа включает в себя контроль повторяемости, внутрिलाбораторной 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 [4], [5] и [6].

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

**А.1 Оперативный контроль повторяемости**

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел повторяемости  $r$  для результатов  $l$  параллельных определений ( $l = 2$ ) или критический диапазон  $CR_{0,95}(4)$  (см. таблицу 2).

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

**А.2 Оперативный контроль внутрिलाбораторной прецизионности**

Образцами для контроля являются анализируемые пробы.

Норматив контроля — предел внутрिलाбораторной прецизионности  $R_n$  (см. таблицу 2).

Для контроля внутрिलाбораторной 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

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

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

$R_n$  — значение предела внутрिलाбораторной прецизионности.

Предел внутрिलाбораторной 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 2.

**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

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

где  $\bar{X}$  — результат определения массовой доли элемента в стандартном образце, полученный из результатов  $l$  единичных определений;

$\bar{X}_{\text{ат}}$  — аттестованное значение массовой доли элемента в стандартном образце;

$K_n$  — норматив контроля процедуры выполнения измерений (см. таблицу 2).

### 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 [4].

### 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

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

где  $X_1$  и  $X_2$  — результаты определения массовой доли компонента, полученные в первой и второй лабораториях соответственно.

Значения критической разности  $CD_{0,95}$  вычисляют по формулам (А.4) — (А.6) в том случае, когда результаты анализа рассчитаны: как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в обеих лабораториях — по формуле (А.4); как среднеарифметическое результатов двух параллельных определений в первой лаборатории и среднеарифметическое результатов четырех определений во второй лаборатории — по формуле (А.5); как среднеарифметическое результатов четырех определений в обеих лабораториях — по формуле (А.6):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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).

### А.5 Контроль стабильности результатов анализа в пределах лаборатории

Контроль стабильности показателей прецизионности и правильности результатов анализа в лаборатории разрешается проводить по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или по рекомендациям [4], [5] и [6].

## Библиография

- [1] ТУ 2642-001-13927158—2003 Фильтры обеззоленные (белая лента, синяя лента)
- [2] Рекомендация МИ 2881—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
- [3] Рекомендация МИ 2336—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
- [4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
- [5] Рекомендация МИ 2335—2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
- [6] ОСТ 41-08-214—2004 Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа

УДК 622.341.1:546.712—31.06:006.354

ОКС 73.060.10

А39

Ключевые слова: железные руды, железорудные концентраты, железорудные агломераты, железорудные окатыши, марганец, испытание

Редактор *Н.О. Грач*  
 Технический редактор *Н.С. Гришанова*  
 Корректор *Т.И. Каноненко*  
 Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 10.03.2010. Подписано в печать 30.03.2010. Формат 60 × 84  $\frac{1}{8}$ . Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.  
 Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 105 экз. Зак. 237.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.  
 www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru  
 Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.  
 Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 8.