

характеристики (вязкость, поверхностное натяжение) и химический состав анализируемых растворов (анионный и катионный эффект).

Наибольшее и менее контролируемое влияние на результаты анализа оказывает эффект матрицы. Для учета нестабильных условий анализа используют внутренний стандарт – элемент сравнения [3], который прибавляют в каждую пробу перед введением раствора пробы в плазму. В качестве внутреннего стандарта используют раствор скандия в 0,7М соляной кислоте.

Для анализа используют эшелле-спектрометр «Optima 4300» с двумя детекторами. УФ-детектор охватывает ультрафиолетовый диапазон от 165 до 403 нм. Детектор видимой области охватывает диапазон от 404 до 782 нм. Оптическая схема спектрометра объединяет эшелле-полихроматор и полупроводниковый детектор в интегрированную систему. Эшелле-полихроматор формирует компактный двумерный спектр, который фокусируется на полупроводниковый детектор с зарядовой связью с сегментированной матрицей. Детектор состоит из 235 линейных подмассивов, состоящих из элементов изображения (пикселей). Каждый подмассив содержит от 8 до 40 пикселей. Разрешение системы составляет 0.006 нм на длине волны 200 нм. Эшелле-решетка, размером 80 на 160 мм (79 линий на мм) и углом блеска 63.6 град. Диспергатором для УФ-диапазона является решетка (374 линии/мм) с коррекцией по Шмидту на поверхности. Коррекция по Шмидту производит коррекцию аберрации для сферы камеры радиусом 400 мм. Диспергатор для видимого диапазона представляет собой 60-градусную призму. Индуктивно-связанная плазма возбуждается на частоте 40 МГц твердотельным радиочастотным генератором со свободной генерацией, выходной мощностью от 0.75 до 1,5 кВт. Плазмообразующим, охлаждающим и распыляющим раствор газом является аргон, общий расход которого составляет до 20 л/мин. Для продувки оптики спектрометра используют азот с расходом от 1 до 5 л/мин.

Управление работой спектрометра и обработка аналитических данных осуществляется ПК DELL OptiPlex GX110 с использованием штатного программного обеспечения спектрометра WinLab32. Для каждой партии проб проводят (при необходимости) коррекцию положения точек фона и проверку появления спектральных линий в области точек измерения фона и аналитических линий. Если для определяемого элемента возможно использование нескольких аналитических линий, то совпадение содержаний определяемого элемента, рассчитанных для разных аналитических линий, свидетельствует об отсутствии спектральных помех. Выбор точек коррекции фона проводят на наиболее типичных пробах путем измерения интенсивности фонового сигнала с одной или двух сторон измеряемого спектрального пика аналитической линии элемента. Следует избегать выбора точек коррекции фона для определяемого элемента в области, в которой возможно появление спектральных линий других элементов.

Анализируемый образец переводят в раствор путем щелочного сплавления пробы с флюсом в соотношении 1:2.5. В качестве флюса используют смесь карбоната лития и борной кислоты в соотношении, соответствующем содержанию лития и бора в метаборате лития. При использовании малых навесок для сплавления достаточно небольшое количество флюса, что крайне важно для плазменного анализа, так как высокое содержание солей в растворе приводит к осаждению их в распылителе и плазменной горелке [3].

Низкий уровень взаимных влияний в ИСП и анализ сильно разбавленных по отношению к исходной пробе растворов (в 5000 раз) обеспечивает отсутствие влияния состава проб на результаты определения порообразующих элементов. Поэтому, при анализе горных пород для градуировки прибора используют единую шкалу градуировочных растворов, приготовленную из стандартных образцов состава горных пород. Зависимость аналитического сигнала от состава и концентрации кислоты и флюса требует постоянства анализируемых и градуировочных растворов по фоновому составу, который содержит 0.5 мг/см<sup>3</sup> метабората лития (образующегося после сплавления карбоната лития и борной кислоты) и 0.7 М соляную кислоту.

Градуировку прибора проводят по восьми градуировочным растворам, перекалибровку по двум, содержащим минимальную и максимальную концентрацию определяемых компонентов. Правильность составления и ввода программы проверяют анализом стандартных образцов состава горных пород. Результаты анализа считывают в массовых долях содержания компонентов в пробе.

Таблица 1

Аналитические линии и точки фоновой коррекции

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нМ	Количество точек фоновой коррекции	Длина волны точек фоновой коррекции, нМ
Na	589.592	2	589.492; 589.679
	330.230	1	330.469
Mg	285.213	1	285.159
	279.077	2	279.041; 279.126
Al	396.153	1	369.116
	394.401	2	394.375; 394.442
	237.313	1	237.295
Si	212.412	1	212.447
	288.158	1	288.114
	251.611	2	251.590; 251.657
P	213.617	1	213.654
	214.914	1	214.930
	178.221	1	178.213
K	766.493	2	766.379; 766.606
Ca	315.887	1	315.925
	317.933	1	317.869
Ti	337.279	1	337.322
	334.940	1	334.849
Mn	257.610	1	257.556
	260.568	1	260.520
Fe	238.204	1	238.250
	259.939	1	259.964
	273.955	1	274.014
Sc	361.383	2	361.35; 361.416

## 2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью  $P=0,95$  получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 2. Указанные в табл. 2 погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР РФ [7].

Таблица 2

Диапазон измерений. значения характеристики погрешности измерений (при доверительной вероятности  $P=0,95$ )

Диапазон измерений массовой доли, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\Delta$ , массовая доля, %					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,014C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,016C	–	0,024C	–	–
40,0 – 49,9	0,033C	0,020C	–	0,031C	–	–
30,0 – 39,9	0,035C	0,026C	0,022C	0,041C	–	0,035C
20,0 – 29,9	0,049C	0,037C	0,027C	0,055C	–	0,041C
10,0 – 19,9	0,067C	–	0,041C	0,069C	–	0,063C
5,0 – 9,9	0,090C	–	0,084C	0,11C	0,11C	0,098C
2,0 – 4,9	0,13C	–	0,14C	0,16C	0,16C	0,13C
1,0 – 1,9	0,18C	–	0,20C	0,22C	0,20C	0,18C
0,50 – 0,99	0,26C	–	0,26C	0,28C	–	0,24C
0,20 – 0,49	0,31C	–	–	0,39C	–	0,31C
0,10 – 0,19	0,41C	–	–	–	–	0,41C

Таблица 2  
(продолжение)

Диапазон измерений. значения характеристики погрешности измерений (при доверительной вероятности  $P=0,95$ )

Диапазон измерений массовой доли, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\Delta$ , массовая доля, %			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,11C	–	0,07C	–
2,0 – 4,9	0,16C	–	0,11C	–
1,0 – 1,9	0,20C	0,08C	0,14C	–
0,50 – 0,99	0,24C	0,12C	0,18C	–
0,20 – 0,49	0,31C	0,16C	0,22C	0,16C
0,10 – 0,19	0,39C	0,18C	0,27C	0,22C
0,050 – 0,099	–	0,23C	0,35C	0,33C
0,020 – 0,049	–	0,31C	0,41C	0,41C
0,010 – 0,019	–	0,41C	0,53C	0,47C

### **3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ**

#### **3.1. Средства измерения**

- Атомно-эмиссионный эшелле-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300DV фирмы Perkin Elmer, охватывающий спектральный диапазон от 165 до 782 нм, с разрешением 0.006 нм на длине волны 200 нм.
- Колбы мерные 1 – 50 (100, 500, 1000) – 2, ГОСТ 1770.
- Пипетки 2-2-5 (10, 25), ГОСТ 20292
- Цилиндры мерные 1 – 5 (10, 100), ГОСТ 1770.
- Весы аналитические лабораторные 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Весы аналитические лабораторные 4 кл. точности, ГОСТ 24104.

#### **3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.**

- Муфельная печь камерная лабораторная с регулируемой температурой нагрева не ниже 1000°C СНОЛ-1.6.255.1/9, ТУ 16531 651 или аналогичная.
- Электрическая плитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью ГОСТ 14419.
- Мешалки магнитные типа ММ-3М, ТУ 25-11-834.
- Баллон с аргонем, снабженный редуктором, ГОСТ 10157.
- Баллон с азотом, снабженный редуктором, ГОСТ 10157.
- Стаканы полиэтиленовые на 100 см<sup>3</sup>.
- Тигли платиновые № 100-3 с крышкой № 101-3, ГОСТ 6563.
- Чашки фарфоровые диаметром 120 мм, ГОСТ 9147.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в п. 3.1 и 3.2.

#### **3.3. Стандартные образцы состава:**

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси горных пород и других природных материалов с аттестованными содержаниями основных компонентов, установленными с погрешностью аттестации, незначимой по сравнению с погрешностью методики (табл. 2). ГСО должны быть близкими по составу и массовой доле определяемых компонентов к анализируемым пробам.

#### **3.4. Реактивы и материалы.**

- Азотная кислота, осч 27-5, ГОСТ 11125.
- Соляная кислота, осч, ГОСТ 14261.
- Борная кислота, осч, ТУ 6-09 597.
- Лития карбонат, осч, ТУ 6-09 4757.
- Скандия оксид (III), осч, ТУ 95.148.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-методической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанных в п. 3.4.

#### 4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Для обеспечения требуемых метрологических характеристик температура в помещении, где расположен спектрометр, должна быть  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  (в других помещениях температура окружающего воздуха  $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), относительная влажность  $80\pm 5\%$ , атмосферное давление 84-106 кПа. Частота переменного тока 50 Гц, напряжение в сети  $220\pm 20\text{В}$ .

Требования к помещению, в котором устанавливается прибор (площадь, температура, влажность, вентиляция), и силовому вводу (напряжение, ток и система защиты, сопротивление заземления) изложены также в инструкции по эксплуатации спектрометра.

#### 5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб осуществляется по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место отбора,
- номер пробы,
- должность и фамилия отбирающего пробы, дата отбора.

#### 6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

##### 6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Прибор должен быть поверен.

##### 6.2. Приготовление вспомогательных растворов.

**6.2.1.** Азотная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем азотной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

**6.2.2.** Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

**6.2.3.** Соляная кислота с массовой концентрацией  $0,7 \text{ моль/дм}^3$ .  $58 \text{ см}^3$  соляной кислоты доводят дистиллированной водой до  $1 \text{ дм}^3$ , перемешивают. Срок хранения не ограничен.

**6.2.4.** Смесь азотной и соляной кислот 1:3 (царская водка), свежеприготовленная. Хранению не подлежит.

**6.2.5.** Смесь карбоната лития и борной кислоты. Одну и три десятых массовых частей карбоната лития соды и двенадцать и четыре десятых части борной кислоты истирают в фарфоровой чашке. Полученную смесь тщательно перемешивают в полиэтиленовой банке с завинчивающейся крышкой до однородного состояния. Срок хранения не ограничен.

**6.2.6.** Раствор, содержащий 1 мг скандия в 1 см<sup>3</sup>: навеску 1,534 г оксида скандия (III) растворяют при нагревании в царской водке, раствор упаривают досуха. Остаток смачивают 50 см<sup>3</sup> воды, добавляют 100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до растворения скандия и переносят в мерную колбу 1дм<sup>3</sup>, после охлаждения доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в темном месте. Срок хранения не ограничен.

**6.3.** Построение градуировочных характеристик (аналитических зависимостей).

Градуировочные характеристики строят по растворам, приготовленным по п. 7 из стандартных образцов горных пород и других природных материалов (ГСО), близким по составу и массовой доли определяемых компонентов к анализируемым пробам, или из аттестованных смесей, приготовленных на основе ГСО. Градуировочные характеристики строят в координатах: массовая доля (C<sub>i</sub>) определяемого элемента в пробе - отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента к интенсивности линии сравнения (аналитическая линия скандия, I<sub>r</sub>). При выбранных условиях анализа аналитические зависимости линейны.

**6.5.** Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее двух растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента приблизительно началу и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для градуировки каждого раствора следующего условия:

$$|C - C_0| \leq 0,33\Delta,$$

- где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;  
C<sub>0</sub> - значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;  
Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки (C<sub>0</sub>). Значения Δ приведены в табл. 2.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного раствора для градуировки, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую зависимость по новой серии градуировочных растворов.

## 7. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску 0,0200 г пробы, истертой до крупности не более 0,044 мм, и 0,10 г флюса (смесь карбоната лития и борной кислоты) помещают в платиновый тигель и перемешивают стеклянной палочкой [4]. Накрывают тигель крышкой и помещают в нагретую до  $970 \pm 20^\circ\text{C}$  муфельную печь. Через 20 минут вынимают тигель с плавом из печи, снимают крышку и плав вращательным движением распределяют по стенкам тигля. Остывший тигель помещают в полиэтиленовый стакан на  $100 \text{ см}^3$ , наливают в тигель горячей ( $60-70^\circ\text{C}$ ) 0,7М соляной кислоты ( $50 \text{ см}^3$ ), оставляют на ночь или опускают в тигель маленький магнитный стержень, и перемешивают магнитной мешалкой до полного растворения плава. Если плав не растворился, в тигель вливают новую порцию горячей 0,7М соляной кислоты и продолжают перемешивать. Остывший раствор переносят в мерную колбу на  $100 \text{ см}^3$ , в которую предварительно добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора скандия, обмывают стакан, тигель и крышку 0,7М раствором соляной кислоты и тем же раствором доводят до метки и перемешивают. Одновременно с анализом проб ведут "контрольный" опыт.

Включают ИСП-спектрометр в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Проводят измерения интенсивностей спектральных линий от соответствующих растворов в следующей последовательности: образцы сравнения для оценки стабильности градуировочных характеристик (ОС), до 30 анализируемых проб, ОС и т.д. Для каждого раствора выполняют по три измерения и вычисляют среднее арифметическое значение, которое является результатом единичного определения. С использованием известных коэффициентов по формуле (1) рассчитывают массовую долю определяемых элементов в образцах сравнения и анализируемых пробах. По результатам определения массовой доли элемента в образцах сравнения оценивают стабильность градуировочных характеристик в соответствии с п. 6.5.

С каждой партией проб анализируют "контрольную" пробу, а также пробы 0,7М соляной кислоты и дистиллированной воды, использовавшихся в приготовлении растворов анализируемых проб. Эти измерения необходимы для облегчения диагностики причин возникших погрешностей.

## 8. ОБРАБОТКА И ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Массовую долю оксида элемента в пробе ( $C_i$ , %) рассчитывают по формуле:

$$C_i = A_i I_n + B_i, \quad (1)$$

где  $I_n$  - отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента к интенсивности линии сравнения (аналитической линии скандия), измеренные от одного раствора;

$C_i$  - массовая доля определяемого элемента в исходной пробе.

Коэффициенты линейной зависимости ( $A_i$ ,  $B_i$ ) находят методом наименьших квадратов.

## 9. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta, P=0,95,$$

где  $C$  - массовая доля оксида определяемого элемента (%) в пробе;

$\Delta$  - характеристика погрешности измерения массовой доли определяемого элемента в пробе ( $C$ ) при  $P=0,95$ .

Значения  $\Delta$  приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности.

## 10. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

**10.1.** Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений  $D_K$  между двумя результатами анализа (первичного -  $C_P$  и повторного -  $C_K$ ), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля  $D$ .

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_P - C_K| \leq D$$

и неудовлетворительной, если  $D_K > D$ .

Значение  $D$  приведены в таблице 3.

Выбор значения  $D$  проводят по значениям

$$\bar{C} = \frac{C_P + C_K}{2}$$

Таблица 3

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности  $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений), $D$ , массовая доля, %					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,016C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,019C	–	0,028C	–	–
40,0 – 49,9	0,040C	0,023C	–	0,037C	–	–
30,0 – 39,9	0,042C	0,030C	0,026C	0,049C	–	0,042C
20,0 – 29,9	0,058C	0,044C	0,033C	0,065C	–	0,049C
10,0 – 19,9	0,079C	–	0,049C	0,082C	–	0,075C
5,0 – 9,9	0,11C	–	0,10C	0,13C	0,13C	0,12C
2,0 – 4,9	0,15C	–	0,16C	0,19C	0,19C	0,16C
1,0 – 1,9	0,21C	–	0,23C	0,26C	0,23C	0,21C
0,50 – 0,99	0,30C	–	0,30C	0,35C	–	0,28C
0,20 – 0,49	0,37C	–	–	0,47C	–	0,37C
0,10 – 0,19	0,49C	–	–	–	–	0,49C

Таблица 3  
(продолжение)

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности  $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений), D, массовая доля, %			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,13C	–	0,082C	–
2,0 – 4,9	0,19C	–	0,13C	–
1,0 – 1,9	0,23C	0,10C	0,16C	–
0,50 – 0,99	0,28C	0,14C	0,21C	–
0,20 – 0,49	0,37C	0,19C	0,26C	0,19C
0,10 – 0,19	0,47C	0,22C	0,33C	0,26C
0,050 – 0,099	–	0,28C	0,42C	0,40C
0,020 – 0,049	–	0,37C	0,49C	0,49C
0,010 – 0,019	–	0,49C	0,63C	0,56C

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет  $\sim 0,5D$  и приведен в таблице 4.

Значение стандартного отклонения повторяемости ( $\tilde{\sigma}_{cx}$ ) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае  $d = 2,33 \cdot \tilde{\sigma}_{cx}$ ,  $P=0,90$ .

Таблица 4

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля повторяемости при доверительной вероятности  $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы контроля повторяемости (для двух результатов измерений), d, массовая доля, %					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,08C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,010C	–	0,014C	–	–
40,0 – 49,9	0,020C	0,012C	–	0,019C	–	–
30,0 – 39,9	0,021C	0,015C	0,013C	0,025C	–	0,021C
20,0 – 29,9	0,029C	0,022C	0,020C	0,033C	–	0,025C
10,0 – 19,9	0,040C	–	0,025C	0,041C	–	0,038C
5,0 – 9,9	0,55C	–	0,05C	0,06C	0,06C	0,06C
2,0 – 4,9	0,75C	–	0,08C	0,10C	0,10C	0,08C
1,0 – 1,9	0,11C	–	0,11C	0,13C	0,12C	0,11C
0,50 – 0,99	0,15C	–	0,15C	0,18C	–	0,14C
0,20 – 0,49	0,18C	–	–	0,24C	–	0,19C
0,10 – 0,19	0,25C	–	–	–	–	0,25C

Таблица 4  
(продолжение)

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля повторяемости при доверительной вероятности  $P=0,90$

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы контроля повторяемости (для двух результатов измерений), $d$ , массовая доля, %			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,06C	–	0,041C	–
2,0 – 4,9	0,10C	–	0,06C	–
1,0 – 1,9	0,12C	0,05C	0,08C	–
0,50 – 0,99	0,14C	0,07C	0,11C	–
0,20 – 0,49	0,18C	0,10C	0,13C	0,10C
0,10 – 0,19	0,24C	0,11C	0,17C	0,13C
0,050 – 0,099	–	0,14C	0,21C	0,20C
0,020 – 0,049	–	0,18C	0,25C	0,25C
0,010 – 0,019	–	0,25C	0,32C	0,28C

**10.2.** Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу анализируемым пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры  $K_k$ , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля -  $C$  и его аттестованным значением  $C_0$ , с нормативом оперативного контроля точности  $K$ .

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k \leq K, \text{ где } K_k = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если  $K_k > K$ .

Норматив контроля погрешности (точности)  $K$  вычисляют по формуле:

$$K = 0,84 \cdot \Delta, \quad P = 0,90,$$

где  $\Delta$  - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значения  $\Delta$  приведены в таблице 2.

## 11. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

Для обеспечения точности необходимо строго соблюдать пропись инструкции.

Необходимо строго соблюдать требования к качеству химической посуды, чистоте реактивов, условиям измерения.

При превышении норматива оперативного контроля  $D$  и/или  $K$ , эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ( $D_K > D$ ,  $K_K > K_d$ ) или отсутствии ( $D_K < D$ ,  $K_K < K_d$ ) грубого нарушения хода анализа.

## 12. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

12.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.4.021.

12.2. Электробезопасность при работе с электроустановками должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.019 и требованиям, изложенным в "Правилах технической эксплуатации электроустановок потребителей" [5].

12.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

12.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

12.5. Корпуса блоков приборов должны быть заземлены.

12.6. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в руководстве по эксплуатации атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

12.7. При пользовании кислотами, приготовлении градуировочных растворов, растворов реактивов следует руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [6].

12.8. Измерительные пипетки должны быть снабжены закрепленными на них резиновыми грушами.

12.9. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

12.10. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой анализа, изучивший инструкцию по работе с соответствующими приборами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А., Пушкарева Е.А. Корреляционный спектральный анализ веществ, анализ конденсированной фазы., С-Пб. "Химия", 1993.
2. Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. Д.х.н. Х.И.Зильберштейна. С-Пб. "Химия", 1993.
3. Пантлеева Е.Ю., Гулько Н.И., Лурье В.М. и др. Использование плазмы с индуктивной связью для анализа минерального сырья и металлургических шлаков. Заводская лаборатория, 1981. Т. 47, № 11, с. 33-36.
4. Пятова В.Н., Воронкова М.А., Буткина Т.А. и др. Анализ хромитов. В сб. Методы химического анализа минерального сырья, М., ВИМС, 1977, с. 110.
5. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей.
6. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.
7. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов». М. 2004.

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО (ФГУП ВИМС)**

Аккредитованная метрологическая служба, аттестат рег. № 01.00115-01

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 487**

*об аттестации методики количественного химического анализа № 487-ХС*

*Методика количественного химического анализа: Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой*

*разработана ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»).*

*дополнена и актуализирована ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП «ВИМС»).*

*аттестована* в соответствии с ГОСТ 8.563-96, с изменениями № 1 и № 2 и ОСТ 41-08-205-04.

*Аттестация осуществлена: по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики количественного химического анализа.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Диапазон измерений, значения показателя точности (погрешности) методики при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

Диапазон измерений массовой доли, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\Delta$ , массовая доля, %					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,014C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,016C	–	0,024C	–	–
40,0 – 49,9	0,033C	0,020C	–	0,031C	–	–
30,0 – 39,9	0,035C	0,026C	0,022C	0,041C	–	0,035C
20,0 – 29,9	0,049C	0,037C	0,027C	0,055C	–	0,041C
10,0 – 19,9	0,067C	–	0,041C	0,069C	–	0,063C
5,0 – 9,9	0,090C	–	0,084C	0,11C	0,11C	0,098C
2,0 – 4,9	0,13C	–	0,14C	0,16C	0,16C	0,13C
1,0 – 1,9	0,18C	–	0,20C	0,22C	0,20C	0,18C
0,50 – 0,99	0,26C	–	0,26C	0,28C	–	0,24C
0,20 – 0,49	0,31C	–	–	0,39C	–	0,31C
0,10 – 0,19	0,41C	–	–	–	–	0,41C

Диапазон измерений массовой доли, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), $\Delta$ , массовая доля, %			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,11C	–	0,07C	–
2,0 – 4,9	0,16C	–	0,11C	–
1,0 – 1,9	0,20C	0,08C	0,14C	–
0,50 – 0,99	0,24C	0,12C	0,18C	–
0,20 – 0,49	0,31C	0,16C	0,22C	0,16C
0,10 – 0,19	0,39C	0,18C	0,27C	0,22C
0,050 – 0,099	–	0,23C	0,35C	0,33C
0,020 – 0,049	–	0,31C	0,41C	0,41C
0,010 – 0,019	–	0,41C	0,53C	0,47C

2. Значения нормативов (пределов) контроля погрешности результатов измерений.

2.1. Диапазон измерений, значения нормативов (пределов) контроля внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости (для двух результатов измерений ( $m=2$ )).

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), $D$ , массовая доля, % при $P=0,90$					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,017C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,019C	–	0,029C	–	–
40,0 – 49,9	0,039C	0,024C	–	0,037C	–	–
30,0 – 39,9	0,042C	0,031C	0,026C	0,049C	–	0,042C
20,0 – 29,9	0,058C	0,044C	0,032C	0,066C	–	0,049C
10,0 – 19,9	0,080C	–	0,049C	0,082C	–	0,075C
5,0 – 9,9	0,11C	–	0,10C	0,13C	0,13C	0,12C
2,0 – 4,9	0,16C	–	0,17C	0,19C	0,19C	0,16C
1,0 – 1,9	0,22C	–	0,24C	0,26C	0,24C	0,22C
0,50 – 0,99	0,30C	–	0,31C	0,35C	–	0,29C
0,20 – 0,49	0,37C	–	–	0,47C	–	0,37C
0,10 – 0,19	0,49C	–	–	–	–	0,49C

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы внутрилабораторной прецизионности (внутренний контроль), <i>D</i> , массовая доля, % при P=0,90			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,13C	–	0,08C	–
2,0 – 4,9	0,19C	–	0,13C	–
1,0 – 1,9	0,24C	0,10C	0,17C	–
0,50 – 0,99	0,29C	0,14C	0,22C	–
0,20 – 0,49	0,37C	0,19C	0,26C	0,19C
0,10 – 0,19	0,47C	0,22C	0,32C	0,26C
0,050 – 0,099	–	0,27C	0,42C	0,39C
0,020 – 0,049	–	0,37C	0,49C	0,49C
0,010 – 0,019	–	0,49C	0,63C	0,56C

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), <i>D</i> , массовая доля, % при P=0,95					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,020C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,022C	–	0,034C	–	–
40,0 – 49,9	0,046C	0,028C	–	0,044C	–	–
30,0 – 39,9	0,050C	0,037C	0,031C	0,058C	–	0,050C
20,0 – 29,9	0,069C	0,052C	0,038C	0,078C	–	0,058C
10,0 – 19,9	0,095C	–	0,058C	0,097C	–	0,089C
5,0 – 9,9	0,13C	–	0,12C	0,15C	0,15C	0,14C
2,0 – 4,9	0,19C	–	0,20C	0,23C	0,23C	0,19C
1,0 – 1,9	0,26C	–	0,28C	0,31C	0,28C	0,26C
0,50 – 0,99	0,37C	–	0,37C	0,42C	–	0,34C
0,20 – 0,49	0,44C	–	–	0,56C	–	0,44C
0,10 – 0,19	0,58C	–	–	–	–	0,58C

Диапазон измерений массовой доли, %	Нормативы воспроизводимости (внешний контроль), <i>D</i> , массовая доля, % при P=0,95			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,15C	–	0,09C	–
2,0 – 4,9	0,23C	–	0,15C	–
1,0 – 1,9	0,28C	0,12C	0,20C	–
0,50 – 0,99	0,34C	0,17C	0,26C	–
0,20 – 0,49	0,44C	0,23C	0,31C	0,23C
0,10 – 0,19	0,56C	0,26C	0,38C	0,31C
0,050 – 0,099	–	0,32C	0,50C	0,46C
0,020 – 0,049	–	0,44C	0,58C	0,58C
0,010 – 0,019	–	0,58C	0,75C	0,67C

2.2. Диапазон измерений, значения нормативов погрешности (точности) при проведении оперативного контроля с использованием образцов для контроля.

Диапазон измерений массовой доли, %	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, массовая доля, % (P=0,90)					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,012C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,013C	–	0,020C	–	–
40,0 – 49,9	0,028C	0,017C	–	0,026C	–	–
30,0 – 39,9	0,030C	0,022C	0,018C	0,034C	–	0,030C
20,0 – 29,9	0,041C	0,031C	0,023C	0,046C	–	0,034C
10,0 – 19,9	0,056C	–	0,034C	0,058C	–	0,053C
5,0 – 9,9	0,076C	–	0,071C	0,092C	0,092C	0,082C
2,0 – 4,9	0,11C	–	0,12C	0,13C	0,13C	0,11C
1,0 – 1,9	0,15C	–	0,17C	0,19C	0,17C	0,15C
0,50 – 0,99	0,22C	–	0,22C	0,24C	–	0,20C
0,20 – 0,49	0,26C	–	–	0,33C	–	0,26C
0,10 – 0,19	0,34C	–	–	–	–	0,34C

Диапазон измерений массовой доли, %	Норматив внутрилабораторного контроля погрешности, К, массовая доля, % (P=0,90)			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,092C	–	0,059C	–
2,0 – 4,9	0,13C	–	0,092C	–
1,0 – 1,9	0,17C	0,067C	0,12C	–
0,50 – 0,99	0,20C	0,10C	0,15C	–
0,20 – 0,49	0,26C	0,13C	0,19C	0,13C
0,10 – 0,19	0,39C	0,15C	0,23C	0,19C
0,050 – 0,099	–	0,19C	0,30C	0,28C
0,020 – 0,049	–	0,26C	0,34C	0,34C
0,010 – 0,019	–	0,34C	0,45C	0,40C

Диапазон измерений массовой доли, %	Норматив внешнего контроля погрешности, К, массовая доля, % (P=0,95)					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3Σ</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
60,0 – 99,9	–	0,014C	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	0,016C	–	0,024C	–	–
40,0 – 49,9	0,033C	0,020C	–	0,031C	–	–
30,0 – 39,9	0,035C	0,026C	0,022C	0,041C	–	0,035C
20,0 – 29,9	0,049C	0,037C	0,027C	0,055C	–	0,041C
10,0 – 19,9	0,067C	–	0,041C	0,069C	–	0,063C
5,0 – 9,9	0,090C	–	0,084C	0,11C	0,11C	0,098C
2,0 – 4,9	0,13C	–	0,14C	0,16C	0,16C	0,13C
1,0 – 1,9	0,18C	–	0,20C	0,22C	0,20C	0,18C
0,50 – 0,99	0,26C	–	0,26C	0,28C	–	0,24C
0,20 – 0,49	0,31C	–	–	0,39C	–	0,31C
0,10 – 0,19	0,41C	–	–	–	–	0,41C

Диапазон измерений массовой доли, %	Норматив внешнего контроля погрешности, К, массовая доля, % (P=0,95)			
	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
5,0 – 9,9	0,11С	–	0,07С	–
2,0 – 4,9	0,16С	–	0,11С	–
1,0 – 1,9	0,20С	0,08С	0,14С	–
0,50 – 0,99	0,24С	0,12С	0,18С	–
0,20 – 0,49	0,31С	0,16С	0,22С	0,16С
0,10 – 0,19	0,39С	0,18С	0,27С	0,22С
0,050 – 0,099	–	0,23С	0,35С	0,33С
0,020 – 0,049	–	0,31С	0,41С	0,41С
0,010 – 0,019	–	0,41С	0,53С	0,47С

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- контроль исполнителем процедуры выполнения анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль правильности результатов анализа;

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрिलाбораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения анализа приведен в документе на методику анализа.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04. Контроль стабильности и правильности результатов анализа выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 (раздел 7), ОСТ 41-08-265-04.

Дата выдачи свидетельства: « 27 » мая 2005 г.

Срок действия до: « 27 » мая 2010 г.

УТВЕРЖДЕНО

Заместитель Генерального директора  
ФГУП ВИМС



Рогожин А.А.