

Масла смазочные и присадки
**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАРИЯ,
КАЛЬЦИЯ, ФОСФОРА, СЕРЫ, ЦИНКА
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ
С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ**

Масла змазачныя і прысадкі
**МЕТАДЫ ВYZНАЧЭННЯ БАРЫЮ,
КАЛЬЦЫЮ, ФОСФАРУ, СЕРЫ, ЦЫНКУ
РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАСКАПІЯЙ
З ХВАЛЕВАЙ ДЫСПЕРСІЯЙ**

(ASTM D 4927:2005, IDT)

Издание официальное

БЗ 3-2007



УДК МКС 75.160.20 КП 03 IDT

Ключевые слова: присадки, барий, кальций, масла смазочные, фосфор, сера, волновая дисперсия, рентгенофлуоресцентный

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 14 марта 2007 г. № 15

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам ASTM D 4927:2005 «Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components. Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy» (ASTM D 4927:2005 «Стандартные методы элементного анализа бария, кальция, фосфора, серы и цинка в смазочных материалах и присадках рентгенофлуоресцентной спектроскопией с волновой дисперсией»).

ASTM D 4927:2005 разработан комитетом ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам, прямую ответственность за него несет подкомитет D02.03 по элементному анализу.

В стандарт внесено редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта ASTM D с целью применения обобщающего понятия в наименовании стандарта в соответствии с ТКП 1.5-2004 (04100).

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеется в БелГИСС.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Сущность методов.....	2
4 Значение и применение методов.....	3
5 Мешающее влияние	3
6 Аппаратура.....	3
7 Чистота реактивов.....	4
МЕТОД ИСПЫТАНИЯ А (МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА).....	4
8 Реактивы и материалы	4
9 Приготовление растворов внутренних стандартов.....	5
10 Приготовление калибровочных стандартных растворов.....	6
11 Калибровка прибора для определения бария, кальция, фосфора, серы и цинка	6
12 Анализ образцов контроля качества (QC-образцов).....	7
13 Проведение испытания.....	7
МЕТОД ИСПЫТАНИЯ В (МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОЙ КОРРЕКЦИИ).....	8
14 Реактивы и материалы.....	8
15 Приготовление калибровочных стандартных растворов.....	9
16 Калибровка.....	10
17 Протокол испытания.....	10
18 Анализ образцов контроля качества	11
19 Проведение испытания.....	11
20 Контроль качества	11
21 Точность и отклонение.....	11
Приложение X1 (рекомендуемое) Контроль качества	15

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Масла смазочные и присадки
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАРИЯ, КАЛЬЦИЯ, ФОСФОРА, СЕРЫ, ЦИНКА
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ**

**Масла змазачныя і прысадкі
МЕТАДЫ ВYZНАЧЭННЯ БАРЬЮ, КАЛЬЦЫЮ, ФОСФАРУ, СЕРЫ, ЦЫНКУ
РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАСКАПІЯЙ З ХВАЛЕВАЙ ДЫСПЕРСІЯЙ**

Lubricant and additive components
Determination of barium, calcium, phosphorus, sulfur and zinc
by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

Дата введения 2007-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения бария, кальция, фосфора, серы и цинка в товарных смазочных маслах в диапазонах концентраций указанных элементов, приведенных в таблице 1. Диапазон может быть расширен до более высоких концентраций при разбавлении пробы испытуемого продукта. После разбавления также можно анализировать присадки. Настоящий стандарт устанавливает два различных метода испытания.

1.2 Метод испытания А (метод внутреннего стандарта)

Внутренние стандарты используются для компенсации межэлементных влияний на возбуждающее рентгеновское излучение и флуоресценцию (см. разделы 8 – 13).

1.3 Метод испытания В (метод математической коррекции)

Измеренное значение рентгенофлуоресцентной интенсивности данного элемента математически корректируется с учетом возможного мешающего влияния других элементов, присутствующих в пробе (см. разделы 14 – 19).

1.4 Рекомендуемой единицей измерения концентраций бария, кальция, фосфора, серы или цинка является % (m/m).

1.5 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, связанных с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения.

Таблица 1 – Диапазоны применимости

Элемент	Диапазон концентраций, % (m/m)
Барий	0,04 – 8,5
Кальций	0,01 – 1,0
Фосфор	0,01 – 0,5
Сера	0,1 – 4,0
Цинк	0,01 – 0,6

2 Нормативные ссылки

Стандарт ASTM¹⁾:

ASTM D 6299 Руководство по применению методов выборочного статистического контроля качества для оценки функционирования системы аналитических измерений

3 Сущность методов

3.1 Пробу испытуемого продукта помещают в пучок рентгеновского излучения и измеряют интенсивность характеристических флуоресцентных линий бария, кальция, фосфора, серы или цинка. Знание коэффициентов зависимости откликов измерительного прибора от концентраций калибровочных образцов делает возможным определение концентраций элементов в пробах испытуемых продуктов. Мешающие элементы, присутствующие в пробе, могут поглощать или усиливать рентгеновскую флуоресценцию. В настоящем стандарте описаны два метода испытания (А и В), предусматривающие компенсацию всех мешающих влияний.

3.2 Метод испытания А (метод внутреннего стандарта)

Внутренние стандарты добавляют к калибровочным образцам и пробам испытуемых продуктов для коррекции мешающих влияний.

3.2.1 Барий, кальций, фосфор, цинк

Пробой испытуемого продукта, смешанной с раствором внутренних стандартов (содержащим олово или титан для определения бария и кальция, цирконий для определения фосфора и никель для определения цинка), заполняют рентгеновскую ячейку. Подсчитывают общее число чистых отсчетов (интенсивность пика – интенсивность фона) каждого элемента и соответствующего ему внутреннего стандарта при характеристических длинах волн. Рассчитывают отношения чисел отсчетов элементов к числам отсчетов внутренних стандартов и с помощью калибровочных кривых преобразовывают данные отношения в концентрации бария, кальция, фосфора или цинка или в суммарную концентрацию данных элементов.

3.2.2 Сера

Пробу испытуемого продукта смешивают с раствором свинецсодержащего внутреннего стандарта и анализируют согласно 3.2.1.

3.3 Метод испытания В (метод математической коррекции)

Измеренная интенсивность для данного элемента математически корректируется с учетом мешающих влияний других элементов, присутствующих в пробе испытуемого продукта. Для реализации данного метода необходимо определить интенсивности для всех элементов в испытуемой пробе.

3.3.1 Пробу испытуемого продукта помещают в пучок рентгеновского излучения и измеряют интенсивности флуоресцентных линий бария, кальция, фосфора, серы и цинка. Аналогичные измерения проводят вне флуоресцентных линий с целью получения поправки на фон. Концентрации анализируемых элементов определяют сопоставлением чистых сигналов с соответствующими межэлементными поправочными коэффициентами, полученными с помощью откликов калибровочных растворов.

3.3.2 Для определения регрессионным анализом межэлементных поправочных коэффициентов и коэффициентов отклика измерительного прибора первоначально осуществляют калибровку рентгенофлуоресцентного спектрометра с использованием набора калибровочных стандартных растворов.

3.3.3 Последующие калибровки выполняют с использованием меньшего количества калибровочных стандартных растворов, так как уточнение требуется только для коэффициентов отклика измерительного прибора. Один из этих калибровочных стандартных растворов (или произвольно выбранный синтетический образец) может использоваться для контроля дрейфа показаний измерительного прибора при выполнении большого количества анализов.

3.4 Присадки и пакеты присадок можно анализировать после разбавления их базовым маслом для доведения концентраций элементов до значений, лежащих в диапазонах, указанных в 1.1.

¹⁾ Информацию о ссылочном стандарте можно найти на веб-сайте ASTM www.astm.org или получить в службе работы с потребителями по адресу service@astm.org. Информацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на странице Document Summary на веб-сайте.

4 Значение и применение методов

4.1 В некоторые масла добавляются металлоорганические присадки, выполняющие функции детергентов, антиоксидантов, противоизносных присадок и т. д. Некоторые из этих присадок содержат один или несколько следующих элементов: барий, кальций, фосфор, сера, цинк. Методы испытания настоящего стандарта обеспечивают возможность определения концентраций данных элементов, которые в свою очередь позволяют установить содержание присадок в данных маслах.

5 Мешающее влияние

5.1 Примесные элементы, обнаруженные в смазочных маслах, будут влиять на измеряемые интенсивности определяемых элементов в различной степени. В общем случае для смазочных масел рентгеновское излучение, испускаемое определяемыми элементами, поглощается другими элементами, содержащимися в пробе. Рентгеновское излучение, испускаемое одним элементом, также может возбуждать другие элементы. Такие влияния существенны, при концентрациях, варьирующихся от 0,03 % (m/m) для тяжелых элементов до 1 % (m/m) для легких элементов. Измеренная интенсивность для данного элемента может быть математически скорректирована с учетом поглощения испускаемого излучения другими элементами, присутствующими в пробе испытуемого продукта. Межэлементные влияния на рентгеновское излучение также можно скорректировать с помощью подходящих внутренних стандартов. Если элемент присутствует в значительной концентрации и межэлементная коррекция для данного элемента не проводилась, результаты определения могут быть занижены вследствие поглощения или завышены вследствие эффекта «усиления».

6 Аппаратура

6.1 Рентгеновский спектрометр, оснащенный оборудованием для определения мягкого рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от 1 до 10 Å. Для оптимальной чувствительности спектрометр оснащается следующим оборудованием:

6.1.1 Рентгеновская трубка с хромовым, родиевым или скандиевым анодом. Также могут использоваться другие аноды.

6.1.2 Гелий для продувания световода.

6.1.3 Сменные кристаллы: германиевый, фторидлитиевый (LiF₂₀₀), графитовый, полипропилен-терефталатный (PET). Также могут использоваться комбинации указанных кристаллов или другие кристаллы.

6.1.4 Амплитудный анализатор импульсов или другое устройство распознавания энергии.

6.1.5 Детектор проточный пропорциональный или сцинтилляционный или проточный пропорциональный и сцинтилляционный счетчик.

6.2 Встряхивающее устройство, механическая мешалка или ультразвуковая ванна, обеспечивающие возможность работы с колбами вместимостью от 30 мл до 1 л.

6.3 Рентгеновские одноразовые пластиковые ячейки с соответствующим пленочным окном. Подходящими являются пленки Mylar²⁾, полипропиленовая или полиамидная толщиной от 6,3 до 8,8 мкм (от 0,25 до 0,35 мил).

Примечание 1 – Некоторые пленки содержат нежелательные для определяемых элементов примеси (в частности, пленка Mylar). Устанавливают содержание примесей и используют пленки из одной партии в течение всего анализа.

²⁾ Зарегистрированная торговая марка компании «E. I. du Pont de Nemours and Co».

7 Чистота реактивов

7.1 Во всех испытаниях следует использовать химически чистые реактивы. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где данные технические условия имеются в наличии³⁾. Можно использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая, а при их использовании не уменьшается точность определения.

МЕТОД ИСПЫТАНИЯ А (МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА)

8 Реактивы и материалы

8.1 Гелий для световода спектрометра.

8.2 Ионизационный газ P-10, содержащий 90 % (V/V) аргона и 10 % (V/V) метана и предназначенный для проточного пропорционального счетчика.

8.3 Растворитель для разбавления: подходящий растворитель, не содержащий металлы, серу и фосфор (например, керосин, белое масло или ксилолы).

8.4 Вещества, используемые для приготовления внутренних стандартов:

8.4.1 Никеля октоат. Предпочтительное содержание никеля во внутреннем стандарте составляет $(5,0 \pm 0,1)$ % (m/m). Если концентрация никеля более высокая или более низкая (минимальная допустимая концентрация никеля составляет $(2,5 \pm 0,1)$ % (m/m), необходимо подобрать количество внутреннего стандарта (см. 9.1) для получения эквивалентной концентрации никеля в растворе внутренних стандартов. Вместо указанного вещества можно использовать другие никельсодержащие органические вещества (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что никель в растворе стабилен, его концентрация известна (не менее $(2,5 \pm 0,1)$ % (m/m) и можно подобрать (если изначально концентрация никеля не составляет $(5 \pm 0,1)$ % (m/m) количество пробы внутреннего стандарта (см. 9.1) для получения эквивалентной концентрации никеля в растворе внутренних стандартов.

Примечание 2 – Многие рентгеновские трубки испускают рентгеновское излучение меди, интенсивность которого возрастает с увеличением продолжительности эксплуатации. Если в качестве внутреннего стандарта для цинка используется медь, то данное явление не представляет проблемы в случае выполнения частых калибровок. При использовании никеля в качестве внутреннего стандарта для цинка проблем не существует, и никель является рекомендуемым веществом для внутреннего стандарта.

8.4.2 Титана 2-этилгексаноат или олова октоат. Предпочтительное содержание титана или олова во внутреннем стандарте составляет $(8,0 \pm 0,1)$ % (m/m). Если концентрация титана или олова более высокая или более низкая (минимальная допустимая концентрация титана или олова составляет $(4,0 \pm 0,1)$ % (m/m), необходимо подобрать количество внутреннего стандарта (см. 9.1) для получения эквивалентной концентрации титана или олова в растворе внутренних стандартов. Вместо указанных веществ можно использовать другие титан- или оловосодержащие органические вещества (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что титан или олово в растворе стабильны, их концентрации известны (не менее $(4,0 \pm 0,1)$ % (m/m) и можно подобрать (если изначально концентрация титана или олова не составляет $(8 \pm 0,1)$ % (m/m) количество пробы внутреннего стандарта (см. 9.1) для получения эквивалентной концентрации титана или олова в растворе внутренних стандартов.

8.4.3 Циркония октоат. Предпочтительное содержание циркония во внутреннем стандарте составляет $(12,0 \pm 0,1)$ % (m/m). Если содержание циркония ниже, необходимо выпарить нефтяной растворитель до получения раствора с концентрацией циркония $(12,0 \pm 0,1)$ % (m/m). Вместо указанного вещества можно использовать другие цирконийсодержащие органические вещества (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что цирконий в растворе стабилен, его концентрация известна и не превышает $(12,0 \pm 0,1)$ % (m/m). Если концентрация циркония составляет менее $(12 \pm 0,1)$ % (m/m), то необходимо выпарить нефтяной растворитель до получения концентрации циркония $(12 \pm 0,1)$ % (m/m).

³⁾ «Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества», Washington, DC. Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. в следующих изданиях: «Стандартные образцы AnalaR для лабораторий, химические реактивы», BDH Ltd., Poole, Dorset, U. K., «Фармакопее США и Национальный фармакологический справочник», Конвенция по фармакопее США, Inc. (USPC), Rockville, MD.

8.4.4 Нафтенат свинца. Содержание свинца во внутреннем стандарте составляет $(24,0 \pm 0,1) \%$ (m/m).

8.5 Вещества, используемые для приготовления калибровочных образцов:

Примечание 3 – В дополнение к калибровочным образцам, требования к которым установлены в 8.5.1 – 8.5.5, могут быть также приготовлены калибровочные образцы для одного или нескольких элементов с использованием продуктов, подобных анализируемым пробам, если перед использованием в данных калибровочных образцах установлены концентрации элементов в % (m/m) с помощью независимых первичных (например, гравиметрических или волюмометрических) аналитических методов.

8.5.1 Бария 2-этилгексаноат или сульфонат с концентрацией бария в калибровочном образце не менее 4 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 10.1.1 или 10.1.2.

8.5.2 Кальция октоат или сульфонат с концентрацией кальция в калибровочном образце не менее 4 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 10.1.1 или 10.1.2.

8.5.3 Бис(2-этилгексил)гидрофосфат (9,62 % (m/m) фосфора) с чистотой 97 %. Можно использовать другие фосфорсодержащие органические вещества (не содержащие другие металлы) при условии, что фосфор в растворе стабилен, его концентрация составляет не менее 4 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 10.1.1 или 10.1.2.

8.5.4 Цинка сульфонат или октоат с концентрацией цинка в калибровочном образце не менее 4 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 10.1.1 или 10.1.2.

8.5.5 Ди-н-бутил сульфид (21,9 % (m/m) серы) с чистотой 97 %. Можно использовать другие серосодержащие органические вещества (не содержащие металлы) при условии, что сера в растворе стабильна, ее концентрация составляет не менее 2 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95% для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 10.1.2.

8.6 Образцы контроля качества (QC-образцы), предпочтительно представляющие собой части одного или более смазочных масел или присадок, которые стабильны и являются представительными для анализируемых продуктов. Данные QC-образцы можно использовать для проверки правильности проведения процесса испытания и функционирования прибора в соответствии с разделом 12.

9 Приготовление растворов внутренних стандартов

9.1 Барий, кальций, фосфор, цинк

В колбу вместимостью 1 л вносят $(240 \pm 0,5)$ г внутреннего стандарта с октоатом никеля $(5,0 \pm 0,1) \%$ (m/m) никеля), $(30,0 \pm 0,1)$ г внутреннего стандарта с 2-этилгексаноатом титана, $(8,0 \pm 0,1) \%$ (m/m) титана) или $(30,0 \pm 0,1)$ г внутреннего стандарта с октоатом олова $(8,0 \pm 0,1) \%$ (m/m) олова) и 450 мл растворителя для разбавления. Встряхивают колбу или перемешивают ее содержимое не менее 10 мин. Если используются внутренние стандарты с концентрациями элементов, отличающимися от указанных в 8.4.1 и 8.4.2, то необходимо подобрать количество внутреннего стандарта для получения эквивалентной концентрации элемента в смеси внутренних стандартов. Количество внутренних стандартов определяется по следующей формулам:

$$A = 240 \times (5/x) \quad (1)$$

$$B = 30 \times (8/y) \quad (2)$$

$$C = 720 - [A + B], \quad (3)$$

где А – масса никельсодержащего вещества в смеси, г;

В – масса титан- или оловосодержащего вещества в смеси, г;

С – масса разбавителя, добавляемого к смеси, г;

х – массовая доля никеля во внутреннем стандарте, %;

у – массовая доля титана или олова во внутреннем стандарте, %.

9.2 Сера

Нафтенат свинца с концентрацией свинца 24 % (m/m) пригоден для использования в качестве внутреннего стандарта. (**Предупреждение** – Вредное вещество. Нафтенат свинца токсичен, необходимо принимать меры предосторожности по предотвращению вдыхания паров, попадания внутрь и контакта с кожей.) Для данного вещества подготовка не требуется.

10 Приготовление калибровочных стандартных растворов

10.1 Барий, кальций, фосфор, цинк:

10.1.1 Для определения концентраций менее 0,1 % (m/m) готовят стандартные растворы, содержащие 0,00; 0,01; 0,025; 0,050; 0,075 и 0,10 % (m/m) каждого элемента в растворителе для разбавления.

10.1.2 Для определения концентраций, превышающих 0,1 % (m/m), готовят стандартные растворы, содержащие 0,00; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 % (m/m) каждого элемента в растворителе для разбавления.

10.1.3 Вносят (1,000 ± 0,001) г раствора цирконийсодержащего внутреннего стандарта (8.4.3) в колбу вместимостью 30 мл. Для каждого калибровочного стандартного раствора готовят отдельную колбу.

10.1.4 Вносят (1,000 ± 0,001) г раствора внутренних стандартов (9.1) в колбу вместимостью 30 мл. Повторяют данную операцию для всех колб с калибровочными стандартными растворами.

10.1.5 Добавляют (8,00 ± 0,001) г каждого стандартного раствора в соответствующую колбу, содержащую внутренние стандарты, и тщательно встряхивают или взбалтывают для перемешивания компонентов.

10.2 Сера:

10.2.1 Готовят пять стандартных растворов серы с концентрацией от 0,00 % до 2,00 % (m/m) в растворителе для разбавления.

10.2.2 Вносят (1,000 ± 0,001) г свинецсодержащего внутреннего стандарта в колбы вместимостью 30 мл (для каждого стандартного раствора используют одну колбу).

10.2.3 Добавляют (9,000 ± 0,001) г каждого стандартного раствора в соответствующую колбу, содержащую внутренний стандарт. Встряхивают или перемешивают компоненты не менее 10 мин с использованием оборудования, требования к которому установлены в 6.2.

11 Калибровка прибора для определения бария, кальция, фосфора, серы и цинка

11.1 Заполняют соответствующие рентгеновские ячейки не менее чем наполовину калибровочными стандартными растворами. Убеждаются в отсутствии складок и выпуклостей на пленке окна ячейки. Пленка должна быть гладкой.

11.2 Помещают ячейки с пробами в пучок рентгеновского излучения для измерения и записи чистой интенсивности (пиковая интенсивность – фоновая интенсивность) сигналов определяемого элемента и внутреннего стандарта при ориентировочных длинах волн и условиях, приведенных в таблице 2. Длительность измерения (период счета) на каждой длине волны должна составлять не более 60 с. Указанные выше операции выполняют со всеми калибровочными стандартными растворами для каждого элемента.

Примечание 4 – Параметры, указанные в таблице 2, представлены только в качестве примера, и они будут отличаться в зависимости от используемого прибора.

Таблица 2 – Ориентировочные параметры для метода внутреннего стандарта

	Линия	Длина волны, Å	Угол, 2θ
Барий	$L\alpha_1$	2,77596	87,17
Кальций	$K\alpha_{1,2}$	3,35948	113,09
Олово (внутренний стандарт для бария)	$L\gamma_1$	3,00115	96,38
Олово (внутренний стандарт для кальция)	$L\alpha_1$	3,5994	126,77
Титан (альтернативный внутренний стандарт для бария и кальция)	$K\alpha_2$	2,75216	86,23

Окончание таблицы 2

	Линия	Длина волны, Å	Угол, 2θ
Фосфор	$K\alpha_{1,2}$	2,836	89,56
Цирконий (внутренний стандарт для фосфора)	$L\alpha_1$	2,7958	87,96
Цинк	$K\alpha_{1,2}$	1,43644	41,80
Никель (внутренний стандарт для цинка)	$K\alpha_{1,2}$	1,65791	48,63
Медь (альтернативный внутренний стандарт для цинка)	$K\alpha_{1,2}$	1,54184	45,03
Сера	$K\alpha_{1,2}$	2,4746	75,85
Свинец (внутренний стандарт для серы)	$\check{E}\alpha_1$	2,4345	74,41
Примечание – Данные условия приведены только для примера. Оптимальные параметры будут отличаться в зависимости от используемых прибора, анода трубки и кристалла. Указанные условия применяются при использовании хромового анода и кристалла LiF_{200} .			

11.3 Рассчитывают отношение R количества чистых отсчетов для элемента к количеству чистых отсчетов для соответствующего ему внутреннего стандарта для всех определяемых элементов и внутренних стандартов следующим образом:

$$R = E/I, \quad (4)$$

где E – количество чистых отсчетов для элемента;

I – количество чистых отсчетов для внутреннего стандарта.

Примечание 5 – Многие современные рентгеновские спектрометры автоматически рассчитывают и сохраняют данное отношение в компьютерной системе прибора.

11.4 Проводят регрессионный анализ для каждого элемента построением графика зависимости отношения количества чистых отсчетов для элемента к количеству чистых отсчетов для внутреннего стандарта от концентрации элемента (% (m/m)) на миллиметровой бумаге или с помощью компьютерной системы прибора. Рекомендуется проведение двух независимых регрессионных анализов для каждого набора калибровочных стандартных растворов для определения бария, кальция, фосфора и цинка, указанных в 10.1.1 и 10.1.2. С помощью регрессионного анализа определяют угол наклона кривой и отрезок, отсекаемый на координатной оси, для каждого элемента, которые будут использоваться для определения концентраций элементов в испытуемых пробах.

12 Анализ образцов контроля качества (QC-образцов)

12.1 Анализ QC-образца выполняют каждый раз в день испытания для проверки правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания. Можно провести анализ дополнительных QC-образцов. QC-образцы следует анализировать в соответствии с указаниями, приведенными в разделе 13.

13 Проведение испытания

13.1 Определение бария, кальция, фосфора и цинка:

13.1.1 Если известно или предполагается, что концентрация элемента менее 1,0 % (m/m), (8,000 ± 0,001) г пробы испытуемого продукта вносят в колбу вместимостью 30 мл, содержащую (1,000 ± 0,01) г раствора внутренних стандартов (9.1) и (1,000 ± 0,001) г внутреннего стандарта (8.4.3). Содержимое колбы осторожно перемешивают с использованием встряхивающего устройства в течение не менее 10 мин.

13.1.2 Если известно или предполагается, что концентрация элемента более 1,0 % (m/m), пробу испытуемого продукта разбавляют растворителем так, чтобы рабочая концентрация элемента уменьшилась приблизительно до 0,5 % (m/m). Вносят (8,000 ± 0,001) г разбавленного продукта в колбу вместимостью 30 мл, содержащую (1,000 ± 0,01) г раствора внутренних стандартов (9.1) и (1,000 ± 0,001) г внутреннего стандарта (8.4.3). Содержимое колбы осторожно перемешивают с использованием встряхивающего устройства в течение не менее 10 мин.

13.1.3 Наливают порцию пробы, подготовленной согласно 13.1.1 или 13.1.3, в ячейку в соответствии с 11.2 и находят число отсчетов в соответствии с 11.3. Рассчитывают отношение R для элемента и его внутреннего стандарта в соответствии с 11.3. Определяют концентрацию элемента с помощью соответствующей калибровочной кривой. Результаты испытания неразбавленной пробы записывают в протокол без преобразования.

Примечание 6 – В дополнение к калибровочным стандартным растворам, требования к которым установлены в разделе 10, могут быть также приготовлены калибровочные стандартные растворы для одного или нескольких элементов с использованием продуктов, подобных анализируемым пробам, если перед использованием в данных калибровочных стандартных растворах установлены концентрации элементов в % (m/m) с помощью независимых первичных (например, гравиметрических или волюмометрических) аналитических методов.

13.1.4 Концентрацию бария, кальция, фосфора, цинка или суммарную концентрацию данных элементов в % (m/m) при разбавлении пробы рассчитывают по формуле

$$\text{Концентрация элемента, \% (m/m)} = \frac{\check{E} (S + D)}{S}, \quad (5)$$

где M – массовая доля элемента, определенная по калибровочной кривой, %;

S – масса пробы испытуемого продукта, г;

D – масса растворителя для разбавления, г.

13.2 Определение серы:

13.2.1 Если известно или установлено, что концентрация серы менее 2 % (m/m), переносят (9,000 ± 0,001) г пробы испытуемого продукта в колбу вместимостью 30 мл, содержащую (1,000 ± 0,001) г свинецсодержащего внутреннего стандарта (9.2).

13.2.2 Если известно или установлено, что концентрация серы более 2 % (m/m), пробу разбавляют растворителем до концентрации серы приблизительно 1 % – 1,5 % (m/m). Переносят (9,000 ± 0,001) г разбавленного продукта в колбу вместимостью 30 мл, содержащую (1,000 ± 0,001) г свинецсодержащего внутреннего стандарта (9.2).

13.2.3 Проводят испытания проб, подготовленных согласно 13.2.1 или 13.2.2, при тех же условиях, при которых испытывались стандартные растворы. Рассчитывают отношение R для серы и свинца в соответствии с 11.3 и находят концентрацию серы по калибровочной кривой. Результаты испытания неразбавленной пробы записывают в протокол без преобразований. Расчет концентрации при испытании разбавленных проб по 13.1.4.

МЕТОД ИСПЫТАНИЯ В (МЕТОД МАТЕМАТИЧЕСКОЙ КОРРЕКЦИИ)

14 Реактивы и материалы

14.1 Гелий для световода спектрометра.

14.2 Ионизационный газ Р-10, содержащий 90 % (V/V) аргона и 10 % (V/V) метана и предназначенный для проточного пропорционального счетчика.

14.3 Растворитель для разбавления: подходящий растворитель, не содержащий металлы, серу и фосфор (например, керосин, белое масло или ксилолы).

14.4 Вещества, используемые для приготовления калибровочных образцов:

14.4.1 Бария 2-этилгексаноат с концентрацией бария в калибровочном образце не менее 5 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более ± 0,1 абс. % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 15.1. Можно использовать другие барийсодержащие органические матрицы (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что барий в растворе стабилен, его концентрация составляет не менее 5 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более ± 0,1 % (m/m) при доверительной вероятности 95 %.

14.4.2 Кальция октоат с концентрацией кальция в калибровочном образце не менее 4 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более ± 0,1 абс. % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 15.1. Можно использовать другие кальцийсодержащие органические матрицы (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что кальций в растворе стабилен, его концентрация составляет не менее 4 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более ± 0,1 абс. % при доверительной вероятности 95 %.

14.4.3 Бис(2-этилгексил)гидрофосфат (9,62 % (m/m) фосфора) с чистотой 97 %. Можно использовать другие фосфорсодержащие органические матрицы (не содержащие металлы и серу) при условии, что фосфор в растворе стабилен, его концентрация составляет не менее 2,5 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 15.1.

14.4.4 Цинка октоат с концентрацией цинка в калибровочном образце не менее 2,5 % (m/m), подтвержденной с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 15.1. Можно использовать другие цинксодержащие органические матрицы (не содержащие другие металлы, серу и фосфор) при условии, что цинк в растворе стабилен, его концентрация составляет не менее 2,5 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 %.

14.4.5 Ди-н-бутил сульфид (21,9 % (m/m) серы) с чистотой 97 %. Можно использовать другие фосфорсодержащие органические матрицы (не содержащие металлы и фосфор) при условии, что сера в растворе стабильна, ее концентрация составляет не менее 7,5 % (m/m) и значение концентрации подтверждено с погрешностью не более $\pm 0,1$ абс. % при доверительной вероятности 95 % для того, чтобы калибровочные стандартные растворы могли быть приготовлены в соответствии с 15.1.

Примечание 7 – Можно использовать имеющиеся в продаже аттестованные калибровочные смеси (см. 8.5 и 14.4).

14.5 Образцы контроля качества (QC-образцы), предпочтительно представляющие собой части одного или более смазочных масел или присадок, которые стабильны и являются представительными для анализируемых продуктов. Данные QC-образцы можно использовать для проверки правильности проведения процесса испытания и работы прибора в соответствии с разделом 18.

15 Приготовление калибровочных стандартных растворов

15.1 Готовят калибровочные стандартные растворы точным разбавлением каждого из калибровочных образцов, отвечающих требованиям 14.4.1 – 14.4.5, с помощью растворителя для разбавления до достижения рекомендуемых значений концентраций элементов, указанных в таблице 3.

15.2 Несмотря на то, что в таблице 3 перечислены не все возможные комбинации элементов и указаны не все соотношения концентраций элементов, которые могут быть использованы при проведении измерений по определению математических поправочных коэффициентов для различных элементов, количество стандартных растворов и варьирующихся соотношений концентраций элементов является достаточным.

Таблица 3 – Рекомендуемые концентрации элементов в калибровочных стандартных растворах для метода математической коррекции (все значения приведены в % (m/m))

Стандартный калибровочный раствор	Барий	Кальций	Фосфор	Сера	Цинк
1	0	0,80	0,5	0	0,5
2	1,0	0	0	0	0
3	1,0	0	0,5	0	0,5
4	0	0,80	0,5	1,5	0
5	0,5	0,40	0,25	0,75	0,25
6	0	0	0,5	1,5	0,5
7	1,0	0	0	1,5	0,5
8	1,0	0	0,5	1,5	0
9	0	0,80	0	1,5	0,5
10	0,5	0,40	0,25	0,75	0,25
11	1,0	0,80	0	1,5	0
12	1,0	0,80	0,5	1,5	0,5
13	0	0	0,5	0	0
14	0	0,80	0	0	0
15	0,5	0,40	0,25	0,75	0,25
16	1,0	0,80	0,5	0	0
17	0	0	0	1,5	0
18	0	0	0	0	0,5
19	1,0	0,80	0	0	0,5
20	0,5	0,40	0,25	0,75	0,25

16 Калибровка

16.1 Заполняют соответствующие рентгеновские ячейки не менее чем наполовину стандартными калибровочными растворами. Убеждаются в отсутствии складок и выпуклостей на пленке окна ячейки. Пленка должна быть гладкой.

16.2 Помещают ячейки с пробами в пучок рентгеновского излучения для измерения и записи чистой интенсивности (пиковая интенсивность – фоновая интенсивность) для всех элементов в каждом калибровочном стандартном растворе при ориентировочных длинах волн и условиях, приведенных в таблице 4. Длительность измерения (период счета) на каждой длине волны должна составлять не более 60 с.

Примечание 8 – Параметры, указанные в таблице 4, приведены только для примера и будут отличаться в зависимости от используемого прибора.

Таблица 4 – Ориентировочные установочные параметры спектрометра для метода математической коррекции

	Барий	Кальций	Фосфор	Сера	Цинк
Пиковая длина волны, Å	2,78	3,55	6,15	5,37	1,43
Кристалл-анализатор	LiF ₂₀₀	LiF ₂₀₀	Германий	Графит	LiF ₂₀₀
Пиковый угол, 2θ	87,13	113,1	140,92	106,22	41,79
Фоновый угол, 2θ	85,7	114,5	142,90	108,00	43,6
Детектор ^A	FS	F	F	F	FS

^A F – проточный пропорциональный детектор, S – сцинтилляционный детектор, FS – оба указанных детектора.

16.3 Межэлементные поправочные коэффициенты, угол наклона калибровочной кривой и отрезок, отсекаемый на координатной оси, находят регрессионным анализом с использованием программы, поставляемой для конкретного используемого прибора (при наличии), или зависимости следующего вида:

$$C_i = (D_i + E_i I_i) (1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j), \quad (6)$$

где C_i – концентрация определяемого элемента i ;

D_i – отрезок, отсекаемый на координатной оси калибровочной кривой для элемента i ;

E_i – угол наклона калибровочной кривой для элемента i ;

I_i – измеренная чистая интенсивность для элемента i ;

α_{ij} – межэлементный поправочный коэффициент для учета влияния элемента j на элемент i ;

C_j – концентрация мешающего элемента j .

Угол наклона кривой, отрезок, отсекаемый на координатной оси, и набор межэлементных поправочных коэффициентов рассчитывают для каждого определяемого элемента.

16.4 Первоначальная калибровка для получения угла наклона, отрезка, отсекаемого на координатной оси, и межэлементных поправочных коэффициентов выполняется перед первым применением метода испытания, после проведения какой-либо значительной работы по техническому обслуживанию оборудования (например, после установки новой рентгеновской трубки, после добавления нового кристалла и т. д.) и когда проведение данной калибровки считает необходимым оператор (например, когда проведение калибровки обусловлено результатами испытания образцов контроля качества). Последующая рекалибровка выполняется с использованием не менее трех стандартных растворов, содержащих все определяемые элементы с номинальными значениями концентраций в пределах соответствующих калибровочных диапазонов, для проверки значений угла наклона калибровочной кривой и отрезка, отсекаемого на координатной оси. Можно также приготовить произвольный стабильный образец, который можно периодически испытывать с целью контроля дрейфа показаний измерительного прибора.

17 Протокол испытания

17.1 Записывают в протокол испытания концентрацию элемента в % (m/m) с точностью до трех значащих цифр (x,xx; 0,xxx; 0,0xxx).

17.2 Указывают, какой метод испытания использовался.

18 Анализ образцов контроля качества

18.1 Анализ QC-образца выполняют каждый раз в день испытания для проверки правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания. Можно провести анализ дополнительных QC-образцов. QC-образцы следует анализировать в соответствии с указаниями, приведенными в разделе 19.

19 Проведение испытания

19.1 Заполняют рентгеновские ячейки не менее чем наполовину пробами анализируемых продуктов. Убеждаются в отсутствии складок и выпуклостей на пленке окна ячейки. Пленка должна быть гладкой.

19.2 Получают интенсивности для всех элементов в каждой пробе таким же способом, который установлен для калибровочных стандартных растворов (16.2).

19.3 Концентрации элементов в каждой пробе испытуемого продукта рассчитывают, используя измеренные интенсивности и поправочные коэффициенты, полученные при выполнении калибровки (16.3).

19.4 В тех случаях, когда концентрации элементов превышают 1 % (m/m) для бария, кальция, фосфора и цинка или 2 % (m/m) для серы, процедуры 19.1 – 19.3 повторяют для разбавленных проб испытуемых продуктов.

20 Контроль качества

20.1 Подтверждают правильность процедуры испытания, анализируя QC-образцы (раздел 12 для метода испытания А или раздел 18 для метода испытания В).

20.1.1 Если протоколы контроля качества (QC)/гарантии качества (QA) для испытательной аппаратуры уже имеются в наличии, то их можно использовать для подтверждения достоверности результатов испытания.

20.1.2 Если вышеуказанных протоколов в наличии нет, то в качестве схемы проведения QC/QA можно использовать приложение X1.

21 Точность и отклонение⁴⁾

21.1 Точность описанных в настоящем стандарте методов испытания, определенная в результате статистического анализа результатов межлабораторных испытаний, приведена ниже.

21.1.1 Сходимость

Расхождение между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

21.1.1.1 Метод испытания А. Значения могут быть получены для каждого элемента и любой заданной концентрации в пределах области применения настоящего метода испытания с использованием математических выражений, приведенных в таблице 5, и кривых, показанных на рисунке 1.

21.1.1.2 Метод испытания В. Значения могут быть получены для каждого элемента и любой заданной концентрации в пределах области применения настоящего метода испытания с использованием математических выражений, приведенных в таблице 5, и кривых, показанных на рисунке 1.

21.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

21.1.2.1 Метод испытания А. Значения могут быть получены для каждого элемента и любой заданной концентрации в пределах области применения настоящего метода испытания с использованием математических выражений, приведенных в таблице 5, и кривых, показанных на рисунке 1.

⁴⁾ Подтверждающие материалы имеются в наличии в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1259.

21.1.2.2 Метод испытания В. Значения могут быть получены для каждого элемента и любой заданной концентрации в пределах области применения настоящего метода испытания с использованием математических выражений, приведенных в таблице 5, и кривых, показанных на рисунке 1.

Таблица 5 – Сходимость и воспроизводимость

Элемент	Сходимость	Воспроизводимость
Метод внутреннего стандарта		
Барий	$0,03214 X^{1,059}$	$0,07105 X^{1,059}$
Кальций	$0,0285 (X + 0,003)^{0,77}$	$0,078 (X + 0,003)^{0,77}$
Фосфор	$0,0411 X^{0,756}$	$0,078 X^{0,756}$
Сера	$0,03966 X$	$0,2098 X$
Цинк	$0,0157 X^{0,83}$	$0,0373 X^{0,83}$
Метод математической коррекции		
Барий	$0,02028 X$	$0,1593 X$
Кальций	$0,018 X^{0,71}$	$0,07841 X^{0,71}$
Фосфор	$0,033 X^{0,812}$	$0,1138 X^{0,812}$
Сера	$0,05335 (X + 0,001)$	$0,1669 (X + 0,001)$
Цинк	$0,0197 (X + 0,001)^{1,114}$	$0,1206 (X + 0,001)^{1,114}$

21.2 Отклонение. Для настоящих методов испытания отклонение не установлено из-за отсутствия подходящего аттестованного стандартного образца с известным составом.

<p>Внутренний стандарт: барий</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.038120</td> <td>0.0010</td> <td>0.0022</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0.0321</td> <td>0.0711</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.0670</td> <td>0.1480</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0.1029</td> <td>0.2274</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0.1395</td> <td>0.3084</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0.1767</td> <td>0.3906</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0.2143</td> <td>0.4738</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>0.2524</td> <td>0.5579</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>0.2907</td> <td>0.6426</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>0.3111</td> <td>0.6878</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.038120	0.0010	0.0022	1	0.0321	0.0711	2	0.0670	0.1480	3	0.1029	0.2274	4	0.1395	0.3084	5	0.1767	0.3906	6	0.2143	0.4738	7	0.2524	0.5579	8	0.2907	0.6426	9	0.3111	0.6878	<p>Барий</p>	<p>Математическая коррекция: барий</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.03828</td> <td>0.0008</td> <td>0.0061</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0.0203</td> <td>0.1593</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.0406</td> <td>0.3186</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0.0608</td> <td>0.4779</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0.0811</td> <td>0.6372</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0.1014</td> <td>0.7965</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0.1217</td> <td>0.9558</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>0.1420</td> <td>1.1151</td> </tr> <tr> <td>8.3142</td> <td>0.1686</td> <td>1.3245</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.03828	0.0008	0.0061	1	0.0203	0.1593	2	0.0406	0.3186	3	0.0608	0.4779	4	0.0811	0.6372	5	0.1014	0.7965	6	0.1217	0.9558	7	0.1420	1.1151	8.3142	0.1686	1.3245						
X	r	R																																																																					
0.038120	0.0010	0.0022																																																																					
1	0.0321	0.0711																																																																					
2	0.0670	0.1480																																																																					
3	0.1029	0.2274																																																																					
4	0.1395	0.3084																																																																					
5	0.1767	0.3906																																																																					
6	0.2143	0.4738																																																																					
7	0.2524	0.5579																																																																					
8	0.2907	0.6426																																																																					
9	0.3111	0.6878																																																																					
X	r	R																																																																					
0.03828	0.0008	0.0061																																																																					
1	0.0203	0.1593																																																																					
2	0.0406	0.3186																																																																					
3	0.0608	0.4779																																																																					
4	0.0811	0.6372																																																																					
5	0.1014	0.7965																																																																					
6	0.1217	0.9558																																																																					
7	0.1420	1.1151																																																																					
8.3142	0.1686	1.3245																																																																					
<p>Внутренний стандарт: кальций</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.10222</td> <td>0.0041</td> <td>0.0138</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>0.0067</td> <td>0.0228</td> </tr> <tr> <td>0.3</td> <td>0.0092</td> <td>0.0311</td> </tr> <tr> <td>0.4</td> <td>0.0114</td> <td>0.0387</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>0.0135</td> <td>0.0460</td> </tr> <tr> <td>0.6</td> <td>0.0155</td> <td>0.0528</td> </tr> <tr> <td>0.7</td> <td>0.0174</td> <td>0.0595</td> </tr> <tr> <td>0.8</td> <td>0.0193</td> <td>0.0659</td> </tr> <tr> <td>0.9</td> <td>0.0211</td> <td>0.0721</td> </tr> <tr> <td>0.97734</td> <td>0.0225</td> <td>0.0768</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.10222	0.0041	0.0138	0.2	0.0067	0.0228	0.3	0.0092	0.0311	0.4	0.0114	0.0387	0.5	0.0135	0.0460	0.6	0.0155	0.0528	0.7	0.0174	0.0595	0.8	0.0193	0.0659	0.9	0.0211	0.0721	0.97734	0.0225	0.0768	<p>Кальций</p>	<p>Математическая коррекция: кальций</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00913</td> <td>0.0006</td> <td>0.0028</td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td>0.0035</td> <td>0.0153</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>0.0057</td> <td>0.0250</td> </tr> <tr> <td>0.3</td> <td>0.0077</td> <td>0.0333</td> </tr> <tr> <td>0.4</td> <td>0.0094</td> <td>0.0409</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>0.0110</td> <td>0.0479</td> </tr> <tr> <td>0.6</td> <td>0.0125</td> <td>0.0546</td> </tr> <tr> <td>0.7</td> <td>0.0140</td> <td>0.0609</td> </tr> <tr> <td>0.8</td> <td>0.0154</td> <td>0.0669</td> </tr> <tr> <td>0.9</td> <td>0.0167</td> <td>0.0727</td> </tr> <tr> <td>0.98927</td> <td>0.0179</td> <td>0.0778</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.00913	0.0006	0.0028	0.1	0.0035	0.0153	0.2	0.0057	0.0250	0.3	0.0077	0.0333	0.4	0.0094	0.0409	0.5	0.0110	0.0479	0.6	0.0125	0.0546	0.7	0.0140	0.0609	0.8	0.0154	0.0669	0.9	0.0167	0.0727	0.98927	0.0179	0.0778
X	r	R																																																																					
0.10222	0.0041	0.0138																																																																					
0.2	0.0067	0.0228																																																																					
0.3	0.0092	0.0311																																																																					
0.4	0.0114	0.0387																																																																					
0.5	0.0135	0.0460																																																																					
0.6	0.0155	0.0528																																																																					
0.7	0.0174	0.0595																																																																					
0.8	0.0193	0.0659																																																																					
0.9	0.0211	0.0721																																																																					
0.97734	0.0225	0.0768																																																																					
X	r	R																																																																					
0.00913	0.0006	0.0028																																																																					
0.1	0.0035	0.0153																																																																					
0.2	0.0057	0.0250																																																																					
0.3	0.0077	0.0333																																																																					
0.4	0.0094	0.0409																																																																					
0.5	0.0110	0.0479																																																																					
0.6	0.0125	0.0546																																																																					
0.7	0.0140	0.0609																																																																					
0.8	0.0154	0.0669																																																																					
0.9	0.0167	0.0727																																																																					
0.98927	0.0179	0.0778																																																																					
<p>Внутренний стандарт: фосфор</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.012227</td> <td>0.0015</td> <td>0.0028</td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td>0.0072</td> <td>0.0137</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>0.0122</td> <td>0.0231</td> </tr> <tr> <td>0.3</td> <td>0.0165</td> <td>0.0314</td> </tr> <tr> <td>0.4</td> <td>0.0205</td> <td>0.0390</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>0.0243</td> <td>0.0462</td> </tr> <tr> <td>0.55752</td> <td>0.0264</td> <td>0.0501</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.012227	0.0015	0.0028	0.1	0.0072	0.0137	0.2	0.0122	0.0231	0.3	0.0165	0.0314	0.4	0.0205	0.0390	0.5	0.0243	0.0462	0.55752	0.0264	0.0501	<p>Фосфор</p>	<p>Математическая коррекция: фосфор</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>r</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01204</td> <td>0.0009</td> <td>0.0031</td> </tr> <tr> <td>0.04125</td> <td>0.0025</td> <td>0.0085</td> </tr> <tr> <td>0.1</td> <td>0.0051</td> <td>0.0175</td> </tr> <tr> <td>0.2</td> <td>0.0089</td> <td>0.0308</td> </tr> <tr> <td>0.3</td> <td>0.0124</td> <td>0.0428</td> </tr> <tr> <td>0.4</td> <td>0.0157</td> <td>0.0541</td> </tr> <tr> <td>0.53246</td> <td>0.0198</td> <td>0.0682</td> </tr> </tbody> </table>	X	r	R	0.01204	0.0009	0.0031	0.04125	0.0025	0.0085	0.1	0.0051	0.0175	0.2	0.0089	0.0308	0.3	0.0124	0.0428	0.4	0.0157	0.0541	0.53246	0.0198	0.0682																					
X	r	R																																																																					
0.012227	0.0015	0.0028																																																																					
0.1	0.0072	0.0137																																																																					
0.2	0.0122	0.0231																																																																					
0.3	0.0165	0.0314																																																																					
0.4	0.0205	0.0390																																																																					
0.5	0.0243	0.0462																																																																					
0.55752	0.0264	0.0501																																																																					
X	r	R																																																																					
0.01204	0.0009	0.0031																																																																					
0.04125	0.0025	0.0085																																																																					
0.1	0.0051	0.0175																																																																					
0.2	0.0089	0.0308																																																																					
0.3	0.0124	0.0428																																																																					
0.4	0.0157	0.0541																																																																					
0.53246	0.0198	0.0682																																																																					

Рисунок 1, лист 1 – Сходимость (r) и воспроизводимость (R) при заданных значениях

<p>Внутренний стандарт: сера</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>г</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.12333</td> <td>0.0049</td> <td>0.0259</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>0.0198</td> <td>0.1049</td> </tr> <tr> <td>1.0</td> <td>0.0397</td> <td>0.2098</td> </tr> <tr> <td>1.5</td> <td>0.0595</td> <td>0.3147</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>0.0793</td> <td>0.4196</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>0.0992</td> <td>0.5245</td> </tr> <tr> <td>3.0</td> <td>0.1190</td> <td>0.6294</td> </tr> <tr> <td>3.5</td> <td>0.1388</td> <td>0.7343</td> </tr> <tr> <td>4.0</td> <td>0.1589</td> <td>0.8458</td> </tr> </tbody> </table>	X	г	R	0.12333	0.0049	0.0259	0.5	0.0198	0.1049	1.0	0.0397	0.2098	1.5	0.0595	0.3147	2.0	0.0793	0.4196	2.5	0.0992	0.5245	3.0	0.1190	0.6294	3.5	0.1388	0.7343	4.0	0.1589	0.8458			<p>Математическая коррекция: сера</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>г</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.11641</td> <td>0.0063</td> <td>0.0196</td> </tr> <tr> <td>0.5</td> <td>0.0267</td> <td>0.0836</td> </tr> <tr> <td>1.0</td> <td>0.0534</td> <td>0.1671</td> </tr> <tr> <td>1.5</td> <td>0.0801</td> <td>0.2505</td> </tr> <tr> <td>2.0</td> <td>0.1068</td> <td>0.3340</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>0.1334</td> <td>0.4174</td> </tr> <tr> <td>3.0</td> <td>0.1601</td> <td>0.5009</td> </tr> <tr> <td>3.5</td> <td>0.1868</td> <td>0.5843</td> </tr> <tr> <td>3.9118</td> <td>0.2087</td> <td>0.6530</td> </tr> </tbody> </table>	X	г	R	0.11641	0.0063	0.0196	0.5	0.0267	0.0836	1.0	0.0534	0.1671	1.5	0.0801	0.2505	2.0	0.1068	0.3340	2.5	0.1334	0.4174	3.0	0.1601	0.5009	3.5	0.1868	0.5843	3.9118	0.2087	0.6530																								
X	г	R																																																																																					
0.12333	0.0049	0.0259																																																																																					
0.5	0.0198	0.1049																																																																																					
1.0	0.0397	0.2098																																																																																					
1.5	0.0595	0.3147																																																																																					
2.0	0.0793	0.4196																																																																																					
2.5	0.0992	0.5245																																																																																					
3.0	0.1190	0.6294																																																																																					
3.5	0.1388	0.7343																																																																																					
4.0	0.1589	0.8458																																																																																					
X	г	R																																																																																					
0.11641	0.0063	0.0196																																																																																					
0.5	0.0267	0.0836																																																																																					
1.0	0.0534	0.1671																																																																																					
1.5	0.0801	0.2505																																																																																					
2.0	0.1068	0.3340																																																																																					
2.5	0.1334	0.4174																																																																																					
3.0	0.1601	0.5009																																																																																					
3.5	0.1868	0.5843																																																																																					
3.9118	0.2087	0.6530																																																																																					
<p>Внутренний стандарт: цинк</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>г</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.013684</td> <td>0.0004</td> <td>0.0010</td> </tr> <tr> <td>0.05</td> <td>0.0013</td> <td>0.0031</td> </tr> <tr> <td>0.10</td> <td>0.0023</td> <td>0.0055</td> </tr> <tr> <td>0.15</td> <td>0.0032</td> <td>0.0077</td> </tr> <tr> <td>0.20</td> <td>0.0041</td> <td>0.0098</td> </tr> <tr> <td>0.25</td> <td>0.0050</td> <td>0.0118</td> </tr> <tr> <td>0.30</td> <td>0.0058</td> <td>0.0137</td> </tr> <tr> <td>0.35</td> <td>0.0066</td> <td>0.0156</td> </tr> <tr> <td>0.40</td> <td>0.0073</td> <td>0.0174</td> </tr> <tr> <td>0.45</td> <td>0.0081</td> <td>0.0192</td> </tr> <tr> <td>0.50</td> <td>0.0088</td> <td>0.0209</td> </tr> <tr> <td>0.55</td> <td>0.0096</td> <td>0.0227</td> </tr> <tr> <td>0.56294</td> <td>0.0098</td> <td>0.0231</td> </tr> </tbody> </table>	X	г	R	0.013684	0.0004	0.0010	0.05	0.0013	0.0031	0.10	0.0023	0.0055	0.15	0.0032	0.0077	0.20	0.0041	0.0098	0.25	0.0050	0.0118	0.30	0.0058	0.0137	0.35	0.0066	0.0156	0.40	0.0073	0.0174	0.45	0.0081	0.0192	0.50	0.0088	0.0209	0.55	0.0096	0.0227	0.56294	0.0098	0.0231			<p>Математическая коррекция: цинк</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>X</th> <th>г</th> <th>R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.01344</td> <td>0.0002</td> <td>0.0011</td> </tr> <tr> <td>0.05</td> <td>0.0007</td> <td>0.0044</td> </tr> <tr> <td>0.10</td> <td>0.0015</td> <td>0.0094</td> </tr> <tr> <td>0.15</td> <td>0.0024</td> <td>0.0147</td> </tr> <tr> <td>0.20</td> <td>0.0033</td> <td>0.0202</td> </tr> <tr> <td>0.25</td> <td>0.0042</td> <td>0.0259</td> </tr> <tr> <td>0.30</td> <td>0.0052</td> <td>0.0317</td> </tr> <tr> <td>0.35</td> <td>0.0061</td> <td>0.0376</td> </tr> <tr> <td>0.40</td> <td>0.0071</td> <td>0.0436</td> </tr> <tr> <td>0.45</td> <td>0.0081</td> <td>0.0497</td> </tr> <tr> <td>0.50</td> <td>0.0091</td> <td>0.0558</td> </tr> <tr> <td>0.55</td> <td>0.0101</td> <td>0.0621</td> </tr> <tr> <td>0.59</td> <td>0.0110</td> <td>0.0671</td> </tr> </tbody> </table>	X	г	R	0.01344	0.0002	0.0011	0.05	0.0007	0.0044	0.10	0.0015	0.0094	0.15	0.0024	0.0147	0.20	0.0033	0.0202	0.25	0.0042	0.0259	0.30	0.0052	0.0317	0.35	0.0061	0.0376	0.40	0.0071	0.0436	0.45	0.0081	0.0497	0.50	0.0091	0.0558	0.55	0.0101	0.0621	0.59	0.0110	0.0671
X	г	R																																																																																					
0.013684	0.0004	0.0010																																																																																					
0.05	0.0013	0.0031																																																																																					
0.10	0.0023	0.0055																																																																																					
0.15	0.0032	0.0077																																																																																					
0.20	0.0041	0.0098																																																																																					
0.25	0.0050	0.0118																																																																																					
0.30	0.0058	0.0137																																																																																					
0.35	0.0066	0.0156																																																																																					
0.40	0.0073	0.0174																																																																																					
0.45	0.0081	0.0192																																																																																					
0.50	0.0088	0.0209																																																																																					
0.55	0.0096	0.0227																																																																																					
0.56294	0.0098	0.0231																																																																																					
X	г	R																																																																																					
0.01344	0.0002	0.0011																																																																																					
0.05	0.0007	0.0044																																																																																					
0.10	0.0015	0.0094																																																																																					
0.15	0.0024	0.0147																																																																																					
0.20	0.0033	0.0202																																																																																					
0.25	0.0042	0.0259																																																																																					
0.30	0.0052	0.0317																																																																																					
0.35	0.0061	0.0376																																																																																					
0.40	0.0071	0.0436																																																																																					
0.45	0.0081	0.0497																																																																																					
0.50	0.0091	0.0558																																																																																					
0.55	0.0101	0.0621																																																																																					
0.59	0.0110	0.0671																																																																																					

Рисунок 1, лист 2

Приложение X1 (рекомендуемое)

Контроль качества

X1.1 Функционирование оборудования и процедуру испытания подтверждают, анализируя образцы контроля качества (QC-образцы).

X1.2 Перед проверкой процесса измерения пользователю настоящего метода испытания необходимо определить среднее значение и пределы допускаемых отклонений для QC-образца (см. ASTM D 6299 и ASTM MNL 7⁵⁾).

X1.3 Для подтверждения статистической подконтрольности всего процесса испытания регистрируют результаты испытания QC-образцов и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры (см. ASTM D 6299 и ASTM MNL 7). Наличие любых выпадающих контрольных данных обуславливает необходимость исследования по выявлению основной причины (причин) их появления. Результаты данного исследования могут указывать на необходимость, но не обязательно, повторной калибровки измерительного прибора.

X1.4 При отсутствии определенных требований в методе испытания частота испытаний QC-образцов зависит от критичности измеряемого показателя, стабильности процесса испытания и требований потребителя. Обычно анализ QC-образца выполняют ежедневно при проведении повседневных испытаний. При повседневном анализе большого количества проб частоту проведения контроля качества следует увеличить. Однако, если продемонстрировано, что испытание находится под статистическим контролем, частоту проведения контроля качества можно уменьшить. Необходимо проверять точность анализа QC-образцов на соответствие требованиям точности, установленным в методах испытания ASTM, для обеспечения качества получаемых результатов испытания.

X1.5 Рекомендуется, если это возможно, чтобы тип регулярно испытываемого QC-образца был представительным по отношению к повседневно анализируемым материалам. На предполагаемый период проведения испытаний в наличии должно быть достаточное количество QC-образцов, которые должны быть однородными и стабильными при установленных условиях хранения.

X1.6 Дополнительные указания по проведению процедуры контроля качества и процедуры с использованием контрольных карт приведены в ASTM D 6299 и ASTM MNL 7.

⁵⁾ ASTM MNL 7 Руководство по представлению данных анализа в контрольных картах, 6-е издание, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

Ответственный за выпуск *В.Л. Гуревич*

Сдано в набор 20.04.2007. Подписано в печать 14.06.2007. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,21 Уч.- изд. л. 1,06 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.