

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-30-36>

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОЦЕНОК ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ В СООТВЕТСТВИИ С ISO 5725-6 «ТОЧНОСТЬ (ПРАВИЛЬНОСТЬ И ПРЕЦИЗИОННОСТЬ) МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ. ЧАСТЬ 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ТОЧНОСТИ НА ПРАКТИКЕ»

© **Мария Ивановна Кравцова*, Татьяна Юрьевна Труханович, Оксана Юльяновна Винокурова**

Открытое акционерное общество «Белорусский металлургический завод — управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», Беларусь, 247210, Гомельская обл., г. Жлобин, ул. Промышленная, д. 37;

*e-mail: mn.czl@bmz.gomel.by

*Статья поступила 29 декабря 2021 г. Поступила после доработки 28 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 августа 2022 г.*

В целях выбора метода, обеспечивающего более высокую точность определения меди в латунном покрытии, оценили показатели правильности и прецизионности двух методов: комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). При титриметрическом определении меди пробы двух стандартных образцов (латуни и металлокорда) растворяли в смеси аммиака и перекиси водорода и титровали раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого; для атомно-абсорбционного анализа пробы растворяли в азотной кислоте. В эксперименте принимали участие две лаборатории. Приведены результаты определения меди и рассчитанные показатели прецизионности (повторяемость и воспроизводимость) методов. Внутрिलाбораторную и общую прецизионность методов сравнили с применением критерия Фишера, а общее среднее содержание меди сравнили с его аттестованным значением в стандартном образце латуни в соответствии с ISO 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике». Установлено, что из двух рассмотренных методов определения меди в латунном покрытии атомно-абсорбционный метод является более точным, так как имеет приемлемые показатели прецизионности и правильности.

Ключевые слова: сравнение методов измерений; прецизионность метода анализа; правильность метода анализа; ISO 5725.

EXPERIENCE OF USING THE EVALUATIONS OF THE REPEATABILITY AND REPRODUCIBILITY IN COMPARING TEST METHODS ACCORDING TO ISO 5725-6 “ACCURACY (TRUENESS AND PRECISION) OF METHODS AND MEASUREMENT RESULTS. PART 6. USING PRECISION VALUES IN PRACTICE”

© **Maria I. Kravtsova*, Tatiana Yu. Truhanovich, Oksana Yu. Vinokurova**

Open Joint Stock Company “Byelorussian Steel Works — management company of “Byelorussian Metallurgical Company” holding”, 37, Promyshlennaya ul., Zhlobin, Gomel region, 247210, Belarus; *e-mail: mn.czl@bmz.gomel.by

Received December 29, 2021. Revised July 28, 2022. Accepted August 25, 2022.

The trueness and precision indicators of two methods — complexometric titration and atomic absorption spectrometry (AAS) — were evaluated to select a method that would provide a higher accuracy of copper determination in a brass coating. In the titrimetric method of copper determination, the brass coating was dissolved in a mixture of ammonia and hydrogen peroxide and titrated with a solution of Trilon B in the presence of xylenol orange indicator, whereas for the atomic absorption method the coating was dissolved in nitric acid and the test solution was measured on an atomic absorption spectrometer. Two laboratories took part in the experiment. The results of measurements and the calculated precision indicators (repeatability and reproducibility) for both methods are presented. The intra-laboratory (intermediate precision) and general precision of the methods was compared using the Fisher test, whereas the overall average copper content was compared with the certified value of a standard brass sample in accordance with ISO

5725-6 "Accuracy (trueness and precision) of methods and measurement results. Part 6. Using precision values in practice." It is shown that the atomic absorption method is the most accurate among two considered methods for determining the mass content of copper in a brass coating, as it has acceptable indicators of precision and trueness.

Keywords: comparison of measurement procedures; precision of analytical method; trueness of analytical method; ISO 5725.

Введение

Для определения состава латунного покрытия и, в частности, меди, обычно используют несколько различных методов: комплексонометрическое титрование, атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой; рентгенофлуоресцентный анализ, спектрофотометрию. При этом в рамках одного и того же метода в различных лабораториях могут применяться различные реагенты для растворения латунного покрытия и различные индикаторы для определения конечной точки титрования. Значения массы и разбавления пробы на стадии пробоподготовки могут различаться, как и классы точности используемой мерной посуды и типы измерительного оборудования. Это приводит к тому, что результаты анализа одного и того же образца в двух лабораториях могут существенно различаться [1 – 4].

Для урегулирования разногласий между лабораториями разных предприятий в двух лабораториях Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК» проведены испытания государственного стандартного образца состава латуни ГСО 9080–2008 VSL 2-1 и образца металлокорда конструкции 2×0,30 НТ производства ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК» методами комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционной спектрометрии. Цель работы заключалась в выборе метода, обеспечивающего более высокую точность определения меди, путем оценки и сравнения показателей правильности и прецизионности методов.

Экспериментальная часть

Титриметрический (объемный) анализ основан на измерении объема раствора реактива известной концентрации, затрачиваемого на реакцию с определяемым элементом или соединением [5 – 7]. В данной работе использовали комплексонометрическое титрование, момент окончания реакции определяли по изменению цвета индикатора.

Методика выполнения измерений. Для металлокорда: образец массой 2,5 г разрезали на отрезки длиной около 2 см и помещали в стакан с травильным раствором из смеси аммиака и перекиси водорода, перемешивали в течение 15 мин

или до исчезновения с поверхности проволоки желтых следов латунного покрытия, затем при помощи магнита извлекали из раствора образец.

Для стандартного образца латуни: навеску латуни массой 1,0000 г растворяли в 20 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносили в мерную колбу на 1000 см³, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, затем отбирали аликвоту 10 см³ полученного раствора и переносили в стакан. Поскольку в состав латуни входят ионы меди и цинка, на первом этапе проводили маскирование ионов меди тиосульфатом натрия.

Разбавляли раствор образца дистиллированной водой до 150 см³, добавляли 0,1 %-ный водный раствор ксиленолового оранжевого, затем раствор азотной кислоты (1:5) до изменения фиолетового цвета раствора на желтый. Добавляли 5 см³ буферного раствора с рН 5,2, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 9 г/см³ и 5 см³ тиосульфата натрия с концентрацией 12 г/см³, затем перемешивали и титровали для определения цинка 0,0156 М раствором трилона Б до изменения окраски с фиолетовой на желтую.

Для демаскирования меди добавляли 5 см³ перекиси водорода, перемешивали раствор в течение 1 – 2 мин и определяли медь титрованием 0,0156 М раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски в желтую.

По объемам раствора, затраченным на титрование, рассчитывали массы цинка и меди, затем массовую долю меди в латуни.

Атомно-абсорбционный анализ основан на способности свободных атомов определяемого элемента селективно поглощать характеристическое резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Анализируемую пробу переводят в раствор и подают в виде аэрозоля в пламя горелки. Излучение с определенной длиной волны для поглощения атомами элемента получают от монохроматического источника. При прохождении такого излучения через паробразное вещество степень поглощения света линейно зависит от концентрации определяемого элемента [5, 8 – 10].

Методика выполнения измерений. Для металлокорда: образец массой 1,0 г помещали в стакан вместимостью 250 см³ и добавляли 10 см³ азотной кислоты, встряхивали вручную до пол-

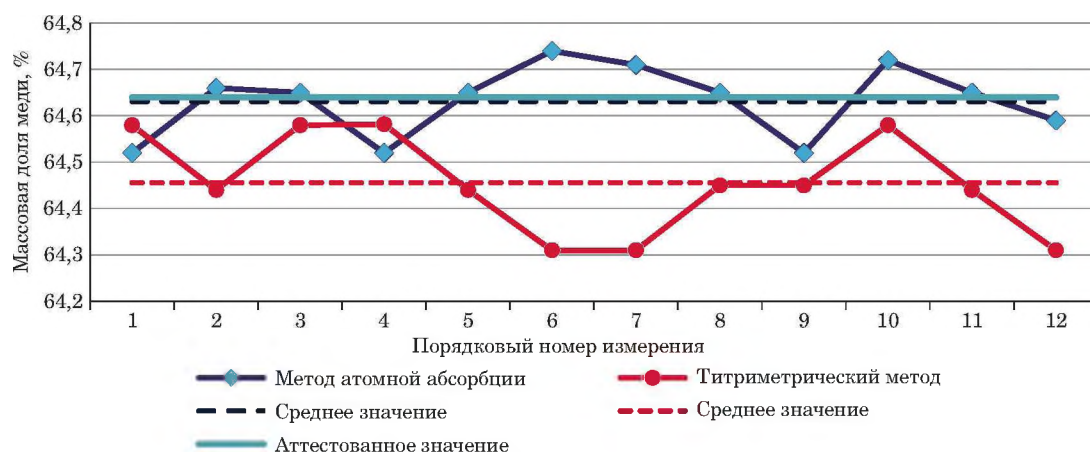


Рис. 1. Результаты определения меди в стандартном образце латуни VSL 2-1 атомно-абсорбционным и титриметрическим методами

Fig. 1. The results of measuring the mass content of copper in a standard sample of brass VSL 2-1 using atomic absorption and titrimetric methods

ного растворения латунного покрытия (вся проволока должна стать серой, без желтых следов), затем количественно переносили раствор в мерную колбу на 1000 см³, промывали образец 2–3 раза дистиллированной водой, собирая промывные воды в колбу, и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для стандартного образца латуни: навеску латуни массой 1,0000 г растворяли в 20 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносили в мерную колбу на 1000 см³ и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, затем отбирали аликвоту 10 см³ полученного раствора, количественно переносили ее в мерную колбу на 100 см³, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Градуировку атомно-абсорбционного спектрометра проводили с использованием растворов меди и цинка с концентрацией 1,50; 3,00; 4,50 мг/дм³ и 0,75; 1,50; 2,25 мг/дм³ соответственно.

Измеряли концентрацию меди и цинка в исследуемых растворах методом ААС и рассчитывали массовую долю меди в латуни.

После проведения испытаний государственного стандартного образца ГСО 9080–2008 VSL 2-1 и образца металлокорда конструкции 2×0,30 НТ по титриметрической и атомно-абсорбционной методикам по полученным результатам рассчитывали показатели прецизионности для каждого метода в соответствии с требованиями ISO 5725-2 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений» [11–13]. Затем показатели преци-

зионности методов сравнивали с применением критерия Фишера F в соответствии с ISO 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» [11–14]. Правильность методов также оценивали в соответствии с ISO 5725-6.

Обсуждение результатов

Проведение испытаний государственного стандартного образца латуни VSL 2-1. Аттестованное содержание меди в данном ГСО составляет 64,64 %. В эксперименте принимали участие две лаборатории, которые представляли по шесть результатов измерений каждая. Испытания в каждой лаборатории состояли из трех групп по два испытания. В каждой группе результаты получены в условиях повторяемости. Для разных групп испытаний соблюдались условия воспроизводимости (разные дни, разное оборудование, разные операторы) [4, 15].

Результаты испытаний представлены на рис. 1 (порядковые номера 1–6 соответствуют результатам измерений, выполненным в первой лаборатории, 7–12 — во второй лаборатории).

Общее среднее значение результатов испытаний, среднее квадратическое отклонение и разность среднего и аттестованного значений приведены в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что при использовании метода ААС полученное значение массовой доли меди очень близко к аттестованному, а для титриметрического метода оно отличается от аттестованного на 0,2 %. Результаты определения меди разными методами перекрываются только в небольшой области значений — около 0,1 %. Разброс результатов измерений по отношению к среднему

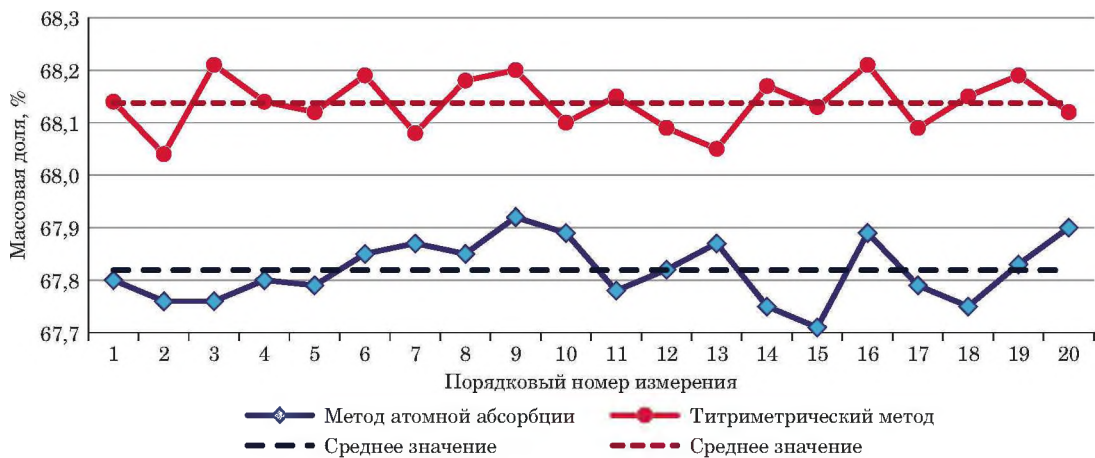


Рис. 2. Результаты определения меди в латунном покрытии образца металлокорда титриметрическим и атомно-абсорбционным методами

Fig. 2. The results of measuring the mass content of copper in brass coating of steel cord sample by titrimetric and atomic absorption methods

значению согласно табл. 1 меньше для метода ААС.

Проведение испытаний образца металлокорда. Использовали металлокорд конструкции 2×0,30 НТ производства ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК». В эксперименте принимали участие две лаборатории, которые представляли по 10 результатов измерений каждая. Испытания в каждой лаборатории состояли из пяти групп по два испытания. В каждой группе результаты получены в условиях повторяемости. Для разных групп испытаний соблюдались условия воспроизводимости (разные дни, разное оборудование, разные операторы).

Результаты испытаний представлены на рис. 2 (порядковые номера 1 – 10 соответствуют результатам измерений, выполненных в первой лаборатории, 11 – 20 — во второй лаборатории).

Общее среднее значение результатов испытаний и среднее квадратическое отклонение приведены в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что результаты определения меди разными методами не перекрываются и разница между крайними значениями для двух методов составляет около 0,1 %. Разброс результатов измерений по отношению к среднему значению согласно табл. 2 немного меньше для титриметрического метода.

Расчет показателей прецизионности. Рассчитанные по результатам испытаний государственного стандартного образца латуни и образца металлокорда показатели прецизионности для двух методов представлены в табл. 3.

Показатели прецизионности методов отличаются незначительно. Разность между средними значениями массовой доли меди, полу-

Таблица 1. Общее среднее значение результатов испытаний, среднее квадратическое отклонение и разность от аттестованного значения государственного стандартного образца латуни VSL 2-1

Table 1. Total mean value of test results, standard deviation and difference from the certified value of the state standard reference sample of brass VSL 2-1

Параметр	ААС	Титриметрический метод
Общее среднее значение массовой доли меди, %	64,632	64,456
Среднеквадратическое отклонение	0,07802	0,10736
Разность между средним и аттестованным значениями массовой доли меди, %	0,008	0,184

Таблица 2. Общее среднее значение и среднее квадратическое отклонение результатов испытаний образца металлокорда

Table 2. The total mean value and standard deviation of test results of the steel cord sample

Параметр	ААС	Титриметрический метод
Общее среднее значение массовой доли меди, %	67,820	68,139
Среднеквадратическое отклонение	0,05911	0,05139

Таблица 3. Показатели прецизионности методов по результатам определения меди в государственном стандартном образце латуни VSL 2-1 и образца металлокорда

Table 3. Precision indicators of the methods based on the results of copper determination in the standard reference material of brass VSL 2-1 and in a metal cord sample

Метод анализа	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , %	Предел воспроизводимости R , %	Общее среднее значение $\bar{y}$, %
ГСО латуни VSL 2-1					
AAC	0,087	0,24	0,097	0,27	64,632
Титриметрический	0,087	0,24	0,109	0,31	64,456
Образец металлокорда					
AAC	0,056	0,16	0,059	0,17	67,820
Титриметрический	0,060	0,17	0,068	0,19	68,139

Таблица 4. Значения параметров, используемых для оценки внутрилабораторной и общей прецизионности

Table 4. Values of the parameters used to evaluate the intra-laboratory (intermediate precision) and overall precision

Параметр	ГСО латуни VSL 2-1	Образец металлокорда
Внутрилабораторная прецизионность F_r	1,000	1,160
Критическое значение $F_{\alpha/2}$ при уровне значимости 0,05	0,183	0,269
Критическое значение $F_{(1-\alpha/2)}$ при уровне значимости 0,05	5,461	3,718
Общая прецизионность F_R	1,440	1,467
Критическое значение $F_{\alpha/2}$ при уровне значимости 0,05	0,150	0,248
Критическое значение $F_{(1-\alpha/2)}$ при уровне значимости 0,05	6,681	4,026

ченными атомно-абсорбционным и титриметрическим методами, составляет 0,176 % для стандартного образца латуни и 0,319 % для образца металлокорда.

Сравнение прецизионности методов измерений с применением критерия Фишера F. Согласно п. 8 ISO 5725-6 проведено сравнение прецизионности двух методов измерений по результатам испытаний стандартного образца латуни VSL 2-1 и образца металлокорда.

Оценена внутрилабораторная и общая прецизионность с применением критерия Фишера. Расчеты проведены в соответствии с п. 8.4.9.2.2 ISO 5725-6.

Используемые для оценки параметры приведены в табл. 4.

Внутрилабораторную прецизионность оценивали по следующему неравенству:

$$F_{\alpha/2} \leq F_r \leq F_{(1-\alpha/2)}. \quad (1)$$

Для результатов анализа стандартного образца латуни оно выглядит следующим образом: $0,183 \leq 1,000 \leq 5,461$. Значение внутрилабораторной прецизионности удовлетворяет неравенству, следовательно, нет оснований полагать, что методы имеют различную внутрилабораторную прецизионность.

Для результатов анализа образца металлокорда неравенство также выполняется: $0,269 \leq$

$\leq 1,160 \leq 3,718$, следовательно, и в этом случае методы имеют сравнимую внутрилабораторную прецизионность.

Общую прецизионность оценивали по следующему неравенству:

$$F_{\alpha/2} \leq F_R \leq F_{(1-\alpha/2)}. \quad (2)$$

Для результатов анализа ГСО латуни $0,150 \leq 1,440 \leq 6,681$, в случае образца металлокорда $0,248 \leq 1,467 \leq 4,026$, следовательно, оба метода имеют сравнимую общую прецизионность.

Сравнение правильности методов измерений. Проведено сравнение общего среднего значения содержания меди с его аттестованным значением в стандартном образце латуни VSL 2-1 в соответствии с п. 8.4.9.3.1 ISO 5725-6 (табл. 5).

Общее среднее значение результатов, полученных каждым методом, сравнивали с аттестованным значением содержания меди в ГСО латуни VSL 2-1:

$$|\mu - \bar{y}| \leq 2\sqrt{\frac{1}{p} \left[S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) S_r^2 \right]}. \quad (3)$$

Приемлемость смещений оценивали по неравенству:

$$|\mu - \bar{y}| \leq \delta_m/2. \quad (4)$$

Таблица 5. Значения параметров, используемых для сравнения правильности методов**Table 5.** Values of the parameters used to compare the trueness of the methods

Параметр	ААС	Титриметрия
Количество групп, p	6	6
Количество испытаний в одной группе, n	2	2
Стандартное отклонение повторяемости, S_r , %	0,087	0,087
Стандартное отклонение воспроизводимости, S_R , %	0,097	0,109
Общее среднее значение, $\bar{y}$, %	64,632	64,456
Аттестованное значение массовой доли меди в VSL 2-1, μ , %	64,64	64,64
Минимальное значение разности между ожидаемым и аттестованным значениями массовой доли меди, δ_m , %	0,1096	0,1332
Обнаруживаемое значение разности между смещениями ААС и титриметрического метода, λ , %	0,191	

Для атомно-абсорбционного метода неравенство (3) имеет вид: $0,008 \leq 0,0612$, следовательно, разность между общим средним значением результатов, полученных с использованием данного метода, и аттестованным значением содержания меди статистически незначима.

Неравенство (4) имеет вид: $0,008 \leq 0,0548$, следовательно, нет оснований полагать, что метод имеет неприемлемое смещение.

Для титриметрического метода неравенство (3) имеет вид: $0,184 > 0,0735$, следовательно, разность между общим средним значением результатов, полученных с использованием данного метода, и аттестованным значением статистически значима.

Неравенство (4) имеет вид: $0,184 > 0,0666$, значит, есть основания полагать, что метод имеет неприемлемое смещение.

Сравнение общих средних значений с аттестованным содержанием меди в ГСО латуни показывает, что для метода ААС смещение незначительно и приемлемо, а титриметрический метод имеет неприемлемое смещение.

Сравнили также средние значения содержания меди, полученные разными методами, в соответствии с п. 8.4.9.3.2 ISO 5725-6 (см. табл. 5).

Для сравнения средних значений результатов испытаний ГСО латуни VSL 2-1, полученных двумя методами, использовали неравенство:

$$\left| \frac{\bar{y}_A - \bar{y}_T}{S} \right| \leq 2,0. \quad (5)$$

Приемлемость разности между смещениями для обоих методов оценивали в соответствии с неравенством:

$$|\bar{y}_A - \bar{y}_T| \leq \frac{\lambda}{2}. \quad (6)$$

Для атомно-абсорбционного метода в сравнении с титриметрическим неравенство (5) имеет

вид: $3,68 > 2,0$, следовательно, разница между средними значениями для данных методов статистически значима.

Неравенство (6) имеет вид: $0,176 > 0,096$, значит, есть основания полагать, что разность между смещениями для данных методов неприемлема.

Сравнение средних значений содержания меди, полученных разными методами, показывает, что для данных методов разница между средними значениями статистически значима и есть основания полагать, что разность между смещениями неприемлема.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что из двух рассмотренных методов определения меди в латунном покрытии ААС является наиболее точным, так как имеет приемлемые показатели прецизионности и правильности. Титриметрический метод имеет приемлемые показатели прецизионности, но неприемлемое смещение. При этом существенным преимуществом ААС по сравнению с титриметрическим методом является экспрессность, что делает предпочтительным использование ААС в лаборатории с промышленным объемом испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. — М.: Металлургия, 1994. — 256 с.
2. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Аналитический контроль в металлургическом производстве: уч. пособие. — М.: Академкнига, 2006. — 352 с.
3. Веденев А. В. и др. БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК». — Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2019. — 315 с.
4. Мосичев В. И., Калинин И. П., Николаев Г. И. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справочник. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 1092 с.

5. **Немененок Б. М., Гурченко П. С., Рафальский И. В.** Контроль качества продукции металлургического производства: уч. пособие. — Минск: БНТУ, 2007. — 408 с.
6. **Харитонов Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн.: Учебник для вузов. — М.: Высшая школа, 2003. — 559 с.
7. **Коростелев П. П.** Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии: справочник. — М.: Металлургия, 1984. — 272 с.
8. **Дробышев А. И.** Основы атомного спектрального анализа: уч. пособие. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1997. — 200 с.
9. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — Москва: Техносфера, 2009. — 782 с.
10. **Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д.** Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справочник. — СПб.: Профессинал, 2006. — 715 с.
11. ISO 5725-1:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. <https://www.iso.org/standard/11833.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
12. ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
13. ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
14. **Дерффель К.** Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
15. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 3. — СПб.: Мир и семья, 2004. — 692 с.
3. **Vedeneev A. V., et al.** Hardware production: A Practical Guide. OJSC “BMZ — managing company of holding “BMK” / Gomel’: P. O. Sukhoi State Technical University, 2019. — 315 p. [in Russian].
4. **Mosichev V. I., Kalinkin I. P., Nikolaev G. I.** Metals and alloys. Analysis and research. Analytical control of the composition of materials in ferrous and non-ferrous metallurgy. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2007. — 1092 p. [in Russian].
5. **Nemenenok B. M., Gurchenko P. S., Rafalski I. V.** Quality control for metallurgical products: study guide. — Minsk: BNTU, 2007. — 408 p. [in Russian].
6. **Kharitonov Yu. Ya.** Analytical chemistry (analytics): Textbook for universities. — Moscow: Vysshaya shkola, 2003. — 559 p. [in Russian].
7. **Korostelev P. P.** Photometric and complexometric analysis in metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1984. — 272 p. [in Russian].
8. **Drobyshev A. I.** Fundamentals of Atomic Spectral Analysis: study guide. — St. Petersburg: Izd. SPb univ., 1997. — 200 p. [in Russian].
9. **Pupyshev A. A.** Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 782 p. [in Russian].
10. **Mosicheva V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys. Analysis and research. Atomic spectroscopy methods. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis. — St. Petersburg: Professional, 2006. — 715 p.
11. ISO 5725-1:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. <https://www.iso.org/standard/11833.html> (accessed July 28, 2022).
12. ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (accessed July 28, 2022).
13. ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (accessed July 28, 2022).
14. **Doerffel K.** Statistik in der analytischen Chemie. — Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1987. — 192 s.
15. New handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part 3. — St. Petersburg: Mir i sem'ya, 2004. — 692 p. [in Russian].

REFERENCES