ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56306— 2014

СЕРЕБРО

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Иргиредмет» (ОАО «Иргиредмет»), Государственным научным центром Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (ГНЦ Гиредмет), Открытым акционерным обществом «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 304 «Благородные металлы, сплавы, промышленные ювелирные изделия из них, вторичные ресурсы, содержащие благородные металлы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2014 г. № 1990-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2015

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СЕРЕБРО

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Silver. Method of inductively coupled plasma atomic-emission analysis

Дата введения — 2015—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на аффинированное серебро с массовой долей серебра не менее 99,8 %.

Стандарт устанавливает атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения примесей: алюминия, висмута, железа, золота, кадмия, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, олова, палладия, платины, родия, свинца, селена, сурьмы, теллура, титана, хрома и цинка в аффинированном серебре.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

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

ГОСТ Р 52244—2004 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ Р 52245—2004 Платина аффинированная. Технические условия

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 52599—2006 Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 123—2008 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 804—93 Магний первичный в чушках. Технические условия

ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859—2014 Медь. Марки

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1467—93 Кадмий. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042-83, ISO 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5905—2004 (ИСО 10387:1994) Хром металлический. Технические требования и условия поставки

ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия

ГОСТ 6835—2002 Золото и сплавы на его основе. Марки

Издание официальное

ГОСТ 9428—73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия
ГОСТ 10928—90 Висмут. Технические условия
ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 12342—81 Родий в порошке. Технические условия
ГОСТ 13610—79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 17614—80 Теллур технический. Технические условия
ГОСТ 17746—96 Титан губчатый. Технические условия
ГОСТ 22861—93 Свинец высокой чистоты. Технические условия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28058—89 Золото в слитках. Технические условия
ГОСТ 28595—90 Серебро в слитках. Технические условия
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835—1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725–1, ГОСТ Р 52361.

4 Сущность метода

Метод анализа основан на возбуждении атомов в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности аналитической линии определяемого химического элемента (далее — элемента) при распылении предварительно переведенной в раствор пробы в плазму. Связь интенсивности линии с концентрацией элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

Метод позволяет определять массовые доли примесей в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов В процентах

Элемент	Массовая доля	Элемент	Массовая доля
Алюминий	От 0,00010 до 0,050 включ.	Олово	От 0,00050 до 0,050 включ.
Висмут	От 0,00010 до 0,050 включ.	Палладий	От 0,00010 до 0,050 включ.
Железо	От 0,00010 до 0,050 включ.	Платина	От 0,00010 до 0,050 включ.
Золото	От 0,00010 до 0,050 включ.	Родий	От 0,00020 до 0,050 включ.
Кадмий	От 0,00010 до 0,050 включ.	Свинец	От 0,00010 до 0,050 включ.
Кобальт	От 0,00020 до 0,050 включ.	Селен	От 0,00050 до 0,050 включ.
Кремний	От 0,00050 до 0,050 включ.	Сурьма	От 0,00050 до 0,050 включ.
Магний	От 0,00050 до 0,050 включ.	Теллур	От 0,00010 до 0,050 включ.
Марганец	От 0,00010 до 0,050 включ.	Титан	От 0,00010 до 0,050 включ.
Медь	От 0,00010 до 0,050 включ.	Хром	От 0,00010 до 0,050 включ.
Мышьяк	От 0,00050 до 0,050 включ.	Цинк	От 0,00010 до 0,050 включ.
Никель	От 0,00010 до 0,050 включ.		

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

5.1 Показатели точности метода

Показатели точности метода: границы интервала ± Δ, в котором с вероятностью P = 0,95 находится абсолютная погрешность результатов анализа, стандартные отклонения повторяемости S_r, стандартные отклонения промежуточной прецизионности $S_{R(ТО)}$, стандартные отклонения воспроизводимости S_R, значения предела повторяемости r, предела промежуточной прецизионности $R_{R(ТО)}$ и предела воспроизводимости R – в зависимости от массовой доли определяемого элемента-примеси приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 — Показатели точности метода (P = 0,95) В процентах

Уровень массовых долей определяемых элементов	Стандартное отклонение повторяемости S_r,	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{R(ТО)}$	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R	Границы интервала абсолютной погрешности $\pm\Delta$	Предел повторяемости r	Предел промежуточной прецизионности $R_{(ТО)}$	Предел воспроизводимости R
0,00010	0,00003	0,00004	0,00005	0,00009	0,00008	0,00011	0,00014
0,00030	0,00008	0,00009	0,00011	0,00021	0,00022	0,00025	0,00030
0,00050	0,00010	0,00012	0,00014	0,00027	0,00028	0,00033	0,00039
0,0010	0,00014	0,00020	0,00024	0,0005	0,0004	0,0006	0,0007
0,0030	0,0003	0,0003	0,0004	0,0008	0,0008	0,0008	0,0011
0,0050	0,0004	0,0004	0,0005	0,0010	0,0011	0,0011	0,0014
0,0100	0,0007	0,0009	0,0011	0,0022	0,0019	0,0025	0,0030
0,050	0,0036	0,0039	0,0047	0,009	0,010	0,011	0,013

Для промежуточных значений массовых долей элементов- примесей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по следующей формуле

$$A_x = A_н + (X - C_н)\frac{A_в - A_н}{C_в - C_н}, \quad (1)$$

где A_x – значение показателя точности для результата анализа X;

$A_н$ $A_в$ – значения показателей точности, соответствующие нижнему и верхнему уровню массовых долей определяемых элементов, между которыми находится результат анализа;

X – результат анализа;

$C_н$, $C_в$ – значения нижнего и верхнего уровней массовых долей элементов, между которыми находится результат.

5.2 Правильность

Систематическая погрешность метода при уровне значимости α = 5 %, установленная в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–4, на всех определяемых уровнях массовых долей примесей в серебре незначима.

5.3 Прецизионность

Диапазон двух результатов определений, полученных для одной и той же пробы одним оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах кратчайшего из возможных интервалов времени, может превышать указанный в таблице 2 предел повторяемости r, установленный в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–6, в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

В пределах одной лаборатории два результата анализа одной и той же пробы, полученные разными операторами с использованием одного и того же оборудования в разные дни, могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела промежуточной прецизионности $R_{R(ТО)}$, установленного в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–3, в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

Результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями (в соответствии с разделами 6 – 10), могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела воспроизводимости R, установленного в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–1, в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

6 Требования

6.1 Общие требования к методу анализа и требования безопасности – по ГОСТ Р 52599.

6.2 К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке и допущенные к самостоятельной работе на используемом оборудовании.

6.3 Отбор проб для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 28595 и технической документацией, принятой в установленном порядке.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

7.1 Средства измерений

Атомно–эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой, управляемый внешним компьютером с аттестованным программным обеспечением, рабочим диапазоном длин волн от 180 до 500 нм и возможностью проведения процедуры коррекции фона.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности измерения не более ± 0,0003 г.

Колбы мерные 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-5, 1-1-2-10 по ГОСТ 29227.

Мензурки по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100, 250 и 1000 $см^3$.

7.2 Вспомогательное оборудование

Печь муфельная с терморегулятором и температурой нагрева до 1000 ^{0}С.

Плита электрическая с закрытой спиралью и регулируемой температурой нагрева до 300 ^{0}С.

Шкаф сушильный с температурой нагрева до 150 ^{0}С.

7.3 Материалы

Аргон газообразный или жидкий высшего сорта по ГОСТ 10157.

Воронки лабораторные В-25-38 ХС по ГОСТ 25336 или полиэтиленовые.

Герметично закрывающиеся емкости полиэтиленовые, полипропиленовые или тефлоновые вместимостью 50, 100 $см^3$.

Палочки стеклянные.

Стаканы лабораторные В-1-50 ТХС, В-1-100 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы тефлоновые с крышками вместимостью 50 $см^3$.

Стекла часовые или полиэтиленовые.

Ступка агатовая.

Тигли корундовые.

Тигли стеклоуглеродные вместимостью 50 $см^3$.

Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента», «белая лента» по [1].

7.4 Реактивы

Алюминий металлический по ГОСТ 11069.

Бария пероксид (бария перекись) ос.ч. по [2] .

Висмут по ГОСТ 10928.

Вода для лабораторного анализа 1 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 или восстановленное по [3].

Золото в слитках по ГОСТ 6835 или ГОСТ 28058 с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %.

Кадмий по ГОСТ 1467.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125 и разбавленная 1:1.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262 и разбавленная 1:9.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261 и разбавленная 1:1, 1:5, 1:100.

Кобальт по ГОСТ 123.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428.

Магний по ГОСТ 804.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Медь по ГОСТ 859.

Мышьяк металлический особой чистоты по [4].

Натрия гидроксид особой чистоты по ГОСТ 4328.

Никель по ГОСТ 849.

Олово по ГОСТ 860.

Палладий аффинированный по ГОСТ Р 52244 с массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.

Платина аффинированная по ГОСТ Р 52245 с массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.

Родий в порошке по ГОСТ 12342 с массовой долей основного вещества не менее 99,97 %.

Свинец высокой чистоты по ГОСТ 22861 или ГОСТ 3778.

Селен технический по ГОСТ 10298.

Сурьма по ГОСТ 1089.

Теллур по ГОСТ 17614.

Титан губчатый по ГОСТ 17746.

Хром металлический по ГОСТ 5905.

Цинк по ГОСТ 3640.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов при условии получения метрологических характеристик, не уступающих указанным в таблице 2.

8 Подготовка к анализу

8.1 Приготовление основных растворов

В приведенных ниже процедурах приготовления основных растворов указаны массы навесок материалов чистотой не ниже 99,96 %. В случае использования реактивов чистотой ниже, чем указано в 7.4, вводят поправку массы навески в соответствии с массовой долей основного вещества, указанной в паспорте на реактив.

Приготовленные растворы хранят при комнатной температуре в герметично закрытых емкостях из стекла и/или пластика не более одного года.

На емкостях с растворами должны быть наклеены этикетки с указанием наименования или условного обозначения элементов, массовой концентрации элементов и погрешности ее установления, даты приготовления и срока хранения раствора.

8.1.1 Раствор массовой концентрацией родия 1 мг/см^3

Навеску родия массой 0,1 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, тщательно перемешивают в агатовой ступке с пятикратным количеством пероксида бария до получения однородной массы. Полученную смесь переносят в корундовый тигель, ставят в холодную муфельную печь и спекают при температуре (950 ± 50) ^{0}С в течение 2 – 3 ч.

Тигель со спеком охлаждают до комнатной температуры, переносят в стакан вместимостью 250 см^3, спек смачивают водой и обрабатывают раствором соляной кислоты 1:1. Стакан нагревают до полного растворения спека, не доводя раствор до кипения. Охлажденный до комнатной температуры раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Фильтр 5 – 6 раз промывают горячим раствором соляной кислоты 1:5.

При наличии на фильтре темного осадка его переносят в корундовый тигель вместе с фильтром, подсушивают на воздухе, помещают тигель в холодную муфельную печь, включают нагрев и прокаливают при температуре (750 ± 50) ^{0}С в течение 30 – 40 мин. Охлажденный остаток растирают с пятикратным количеством пероксида бария, спекают, растворяют, фильтруют, как описано выше.

Фильтраты объединяют, упаривают до объема 5 – 10 см^3, разбавляют водой до объема 50 см^3, нагревают до кипения и осаждают сульфат бария горячим раствором серной кислоты 1:9. Через 2 – 3 ч проверяют полноту осаждения сульфата бария, добавив несколько капель раствора серной кислоты 1:9. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см^3, промывая осадок на фильтре горячим раствором соляной кислоты 1:5, затем 5 – 6 раз горячей водой. Раствор охлаждают, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Погрешность значения массовой концентрации родия в растворе составляет ± 0,004 мг/см^3.

8.1.2 Растворы массовыми концентрациями золота, палладия, платины, селена, сурьмы, теллура, кадмия, алюминия, олова 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,1 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют при нагревании в 20 см^3 свежеприготовленной смеси азотной и соляной кислот 1:3. После растворения навесок и прекращения выделения бурых паров оксидов азота растворы упаривают до объема 3 – 5 см^3, прибавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:5. Растворы охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,004 мг/см^3.

8.1.3 Растворы массовыми концентрациями железа, меди, висмута, свинца, кобальта, мышьяка и никеля 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,1 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют в 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 при нагревании. Растворы выдерживают на плите до удаления оксидов азота, не доводя до кипения, охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки водой и перемешивают.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,004 мг/см^3.

8.1.4 Растворы массовыми концентрациями марганца, магния, титана, хрома и цинка 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,1 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют в 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании, не доводя до кипения. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,004 мг/см^3.

8.1.5 Раствор массовой концентрацией кремния 1 мг/см^3

В стеклоуглеродный тигель вместимостью 50 см^3 помещают 1,0 г гидроксида натрия и навеску диоксида кремния (SiO_2) массой 0,214 г, взвешенную с погрешностью не более ± 0,0003 г . Тигель помещают в печь и сплавляют при температуре (450 ± 50) °С в течение 20 мин. Тигель вынимают из муфельной печи и охлаждают до комнатной температуры. В тигель добавляют 20 см^3 воды, нагревают до растворения солей, охлаждают, содержимое тигля переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки водой, перемешивают и сразу переносят в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Погрешность значения массовой концентрации кремния в растворе составляет ± 0,003 мг/см^3.

Допускается использование других методик приготовления основных растворов, а также использование готовых стандартных или аттестованных растворов при условии получения метрологических характеристик, не уступающих указанным в таблице 2.

8.2 Приготовление многоэлементных промежуточных растворов

8.2.1 Приготовление промежуточного раствора, содержащего золото, платину, палладий, родий, селен, сурьму, теллур

Раствор А: Пипеткой отбирают по 10 см^3 основных растворов перечисленных элементов и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Значение массовой концентрации каждого из указанных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 1,1 мкг/см^3.

8.2.2 Приготовление промежуточного раствора, содержащего железо, кобальт, марганец, медь, никель, свинец, цинк

Раствор Б: Пипеткой отбирают по 10 см^3 основных растворов перечисленных элементов и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Значение массовой концентрации каждого из указанных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 1,1 мкг/см^3.

8.2.3 Приготовление промежуточного раствора, содержащего алюминий, висмут, мышьяк, кадмий, магний, олово, хром, титан

Раствор В: Пипеткой отбирают по 10 см^3 основных растворов перечисленных элементов и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Значение массовой концентрации каждого из указанных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Погрешность значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 1,1 мкг/см^3.

8.2.4 Приготовление промежуточного раствора, содержащего кремний

Раствор К: Пипеткой отбирают 10 см^3 основного раствора кремния и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают, переливают для хранения в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Значение массовой концентрации кремния в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Погрешность значения массовой концентрации элементов в растворе составляет ± 1,1 мкг/см^3.

Растворы, приготовленные по 8.2, хранят при комнатной температуре в герметично закрытых емкостях не более 1 мес.

На емкостях с растворами должны быть наклеены этикетки с указанием наименования или условного обозначения элементов, массовой концентрации элементов и погрешности ее установления, даты приготовления и срока хранения раствора.

8.3 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы для определения примесей готовят из промежуточных растворов А, Б, В, К, приготовленных по 8.2.1 — 8.2.4.

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 пипетками отбирают аликвотные части промежуточных растворов согласно таблице 3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают. «Нулевым» раствором (градуировочный образец ГО - 0) является раствор соляной кислоты 1:5.

Растворы ГО–0, Si–1, Si–2, Si–3, Si–4 переливают для хранения в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Растворы хранят не более 5 дней при комнатной температуре.

Допускается использование других способов приготовления градуировочных растворов при условии получения метрологических характеристик, не уступающих указанным в таблице 2.

Т а б л и ц а 3 – Градуировочные образцы для определения примесей

Обозначение градуировочного образца	Обозначение промежуточного раствора	Вводимый объём промежуточного раствора, см^3	Массовая концентрация элементов, мкг/см^3	Границы интервала, в котором с вероятностью P=0,95 находится абсолютная погрешность, $\pm\Delta$, мкг/см^3
ГО - 0	–	–	0	–
ГО - 1	А, Б, В	0,5	0,50	0,01
Si - 1	К			
ГО - 2	А, Б, В	1,0	1,00	0,01
Si - 2	К			
ГО - 3	А, Б, В	5,0	5,00	0,07
Si - 3	К			
ГО - 4	А, Б, В	10,0	10,00	0,15
Si - 4	К			

9 Проведение анализа

9.1 Подготовка проб

Лабораторную пробу серебра предварительно очищают от поверхностных загрязнений. Для этого ее помещают в стакан, приливают раствор соляной кислоты 1:1 так, чтобы вся проба оказалась в растворе, и кипятят в течение 5 мин. Раствор сливают и промывают серебро 5 – 6 раз водой методом декантации. Стакан с промытым серебром помещают в сушильный шкаф и сушат в течение 1 ч при температуре (100 ± 5) °С.

9.1.1 Подготовка растворов анализируемых проб к определению примесей

В случае необходимости определения кремния среди прочих примесей рекомендуется проводить все операции во фторопластовой или тефлоновой посуде. Если не требуется определение кремния, допускается проводить операции в стеклянных стаканах.

Для проведения анализа выполняют два параллельных определения. Навески серебра массой (0,5 – 2,0) г каждая взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, помещают в стаканы

вместимостью 50 см^3, прибавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и растворяют в течение 1 ч под крышкой при нагревании, не доводя до кипения.

После охлаждения раствора добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 при постоянном перемешивании стеклянной палочкой во избежание уплотнения осадка хлорида серебра. Раствор с осадком выдерживают на плите в течение 1 ч под крышкой, не доводя до кипения и перемешивая 2 – 3 раза.

В охлажденный раствор добавляют 5 см^3 концентрированной соляной кислоты при энергичном перемешивании стеклянной палочкой, обмывают ее водой над стаканом и прогревают раствор для полной коагуляции хлорида серебра в течение 1 ч под крышкой, не доводя до кипения.

Охлажденный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см^3 через предварительно промытый два раза водой двойной фильтр «синяя лента». Промывают осадок хлорида серебра на фильтре раствором соляной кислоты 1:100 до объема фильтрата в колбе немного меньше номинальной вместимости, доводят до метки водой и перемешивают (раствор 1).

Полученный раствор 1 используют для определения содержания примесей.

9.1.2 Подготовка растворов анализируемых проб к определению примесей, соосаждаемых с хлоридом серебра

Фильтр с осадком хлорида серебра по 9.1.1 помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют по 10 см^3 серной и азотной кислот, выдерживают при комнатной температуре до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота, затем нагревают при максимальной температуре нагрева электрической плиты до выделения густых паров серного ангидрида. Стакан переставляют на переднюю часть плиты, осторожно прибавляют 5 – 7 капель азотной кислоты и снова нагревают до выделения густых паров серного ангидрида. Операцию добавления азотной кислоты повторяют до полного растворения хлорида серебра. Раствор упаривают до влажных солей, охлаждают, добавляют при перемешивании 10 см^3 азотной кислоты, 100 см^3 горячей воды и нагревают до растворения солей. Затем к раствору добавляют 3 см^3 соляной кислоты и сразу фильтруют в стакан через фильтр «синяя лента», предварительно промытый 4 – 5 раз горячим раствором соляной кислоты 1:100 и два раза горячей водой. Осадок хлорида серебра промывают декантацией 5 – 6 раз горячим раствором соляной кислоты 1:100, не анализируют. Полученный фильтрат упаривают до объема 3 – 5 см^3, переводят в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см^3 раствором соляной кислоты 1:5, доводят объем до метки этим же раствором кислоты и перемешивают (раствор 2).

Полученный раствор 2 используют для определения содержания примесей.

Допускается объединение растворов 1 и 2 для проведения измерений.

Одновременно с подготовкой проб в тех же условиях проводят два контрольных («холостых») опыта для внесения поправки в результаты анализа на чистоту реактивов.

9.2 Проведение измерений

9.2.1 Подготовку спектрометра к работе и работу на приборе проводят согласно инструкции по эксплуатации спектрометра. В программу измерений вводят значения массовых концентраций градуировочных образцов, длины волн аналитических линий, точки коррекции фона, параметры плазмы.

Рекомендуемые длины волн аналитических линий приведены в таблице 4.

Допускается использование других линий при условии получения метрологических характеристик, не уступающих указанным в таблице 2.

Т а б л и ц а 4 - Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Алюминий	396,15	Олово	189,98
Висмут	223,06	Палладий	363,47; 340,46
Железо	238,20	Платина	265,94
Золото	242,80; 267,60	Родий	343,49
Кадмий	228,80; 226,50	Свинец	220,35
Кобальт	228,62	Селен	203,985
Кремний	251,61	Сурьма	206,83
Магний	383,83; 279,55	Теллур	214,28
Марганец	257,61	Титан	334,99
Медь	324,75	Хром	267,71
Мышьяк	193,70	Цинк	213,86
Никель	231,60		

9.2.2 Градуировочные образцы последовательно вводят в плазму и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов за вычетом фона (интенсивности излучения спектра рядом с аналитической линией определяемого элемента). Для каждого раствора выполняют три измерения и вычисляют среднее значение интенсивности.

Градуировочные характеристики получают в координатах (X, I_x), где X – массовая концентрация определяемого элемента в растворе для градуировки, в мкг/см^3, I_x – значение интенсивности аналитической линии этого элемента за вычетом фона.

9.2.3 Затем в плазму вводят растворы контрольных опытов и анализируемых проб. Для каждого раствора выполняют три измерения интенсивности аналитических линий определяемых элементов (за вычетом фона) и вычисляют средние значения. С помощью градуировочной характеристики находят значение массовой концентрации элемента в растворе анализируемой пробы и контрольного опыта.

10 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

10.1 Массовую долю определяемого элемента X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_x - C_к) \cdot V}{m \cdot 10000} \qquad (2)$$

где C_x – значение массовой концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе, полученное по градуировочной характеристике, мкг/см^3,

$C_к$ – среднеарифметическое значение двух результатов параллельных определений массовой концентрации элемента в растворах контрольного опыта, мкг/см^3;

V – объем анализируемого раствора пробы, см^3;

m – масса навески пробы, г.

Результатом единичного анализа по каждому элементу является сумма массовых долей, определенных из растворов 1 и 2.

10.2 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают по ГОСТ Р ИСО 5725-6 путем сопоставления абсолютного расхождения двух результатов параллельных определений r_k со значением предела повторяемости r, приведенным в таблице 2.

Если r_k не превышает r, то два результата параллельных определений признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают их среднеарифметическое значение.

Если r_k превышает r, то проводят еще два параллельных определения. Если при этом диапазон четырех результатов параллельных определений (X_{max}–X_{min}) не превышает критический диапазон для n = 4, $CR_{0,95}$(4), то за окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение четырех результатов параллельных определений.

Критический диапазон $CR_{0,95}$(4) рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(4) = f(4) \cdot S_r \qquad (3)$$

где $f(4)$ = 3,6 – коэффициент критического диапазона для четырех параллельных определений;

S_r – стандартное отклонение повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

Если диапазон четырех результатов параллельных определений превышает $CR_{0,95}$(4), то за окончательный результат анализа принимают медиану четырех результатов параллельных определений.

11 Оформление результатов измерений

Результат анализа (измерений) представляют в виде:

$$X \text{ и } \Delta,\ P = 0,95,$$

где X – массовая доля определяемого элемента, %;

Δ - характеристика погрешности измерения массовой доли определяемого элемента при $P = 0,95$. Значения Δ приведены в таблице 2.

При этом численное значение результата анализа округляют до разряда, в котором записана последняя значащая цифра его погрешности.

12 Контроль точности результатов анализа

12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости

При контроле промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени) абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных разными операторами с использованием одного и того же оборудования в разные дни, не должно превышать предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$, указанный в таблице 2.

При контроле воспроизводимости абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных двумя лабораториями в соответствии с требованиями настоящего стандарта, не должно превышать предел воспроизводимости R, указанный в таблице 2.

12.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа образцов для контроля (ОК) и контрольных проб.

При контроле правильности абсолютное значение разности между результатом анализа и опорным значением массовой доли элемента-примеси в образце для контроля или контрольной пробе не должно превышать критического значения K.

Критическое значение K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ОК}^2 + \Delta^2}, \quad (4)$$

где $\Delta_{ОК}$ – погрешность опорного значения массовой доли элемента–примеси в образце для контроля или контрольной пробе, %;

Δ – значение показателя точности результата анализа, соответствующее опорному значению массовой доли элемента-примеси в ОК или контрольной пробе, %. Значения Δ приведены в таблице 2.

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 6-09-1678—95	Фильтры обеззоленные («белая лента», «синяя лента»)
[2]	Технические условия ТУ 6-09-03-462—78	Бария перекись ос.ч. 6—2
[3]	Технические условия ТУ 6-09-2227—81	Железо металлическое восстановленное квалификации чистый. Технические условия
[4]	Технические условия ОСТ 6-12-112-73	Мышьяк металлический особой чистоты. Технические условия

УДК 669.214;543.06;543.42; 311.214 ОКС 77.120.99

Ключевые слова: аффинированное серебро, серебро в слитках, примеси, методы анализа, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой метод анализа, контрольные образцы, контроль точности результатов анализа, правильность, прецизионность

Подписано в печать 12.01.2015. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,40. Тираж 32 экз. Зак. 189.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru