ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56308— 2014

СЕРЕБРО

Метод атомно-абсорбционного анализа

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. № 1994-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-абсорбционного анализа

Silver. Method of atomic-absorption 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 метод атомно-абсорбционного определения примесей: алюминия, висмута, железа, золота, кадмия, кобальта, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, олова, палладия, платины, родия, свинца, селена, сурьмы, теллура, титана, хрома и цинка в аффинированном серебре. Требования к химическому составу серебра установлены в ГОСТ 28595.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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 4055–78 Реактивы. Никель (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4456–75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 5457–75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5817–77 Реактивы. Кислота винная. 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

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 18289–78 Реактивы. Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 20448–90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 22861–93 Свинец высокой чистоты. Технические условия

ГОСТ 23620–79 Ниобия пятиокись. 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

ГОСТ 31290–2005 Платина аффинированная. Технические условия

ГОСТ 31291–2005 Палладий аффинированный. Технические условия

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

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002Точность (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

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 и рекомендациям [1].

4 Сущность метода

Метод настоящего стандарта основан на испарении и атомизации раствора в пламени газовой горелки или графитового атомизатора (кюветы), измерении атомного поглощения аналитических (резонансных) спектральных линий определяемых элементов-примесей и последующем определении их содержания по градуировочным характеристикам. Метод позволяет определять содержание примесей в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов В процентах

Элемент	Массовая доля	Элемент	Массовая доля
Алюминий	От 0,00020 до 0,010 включ.	Олово	От 0,00020 до 0,010 включ.
Висмут	От 0,00020 до 0,010 включ.	Палладий	От 0,00020 до 0,020 включ.
Железо	От 0,00020 до 0,040 включ.	Платина	От 0,00020 до 0,020 включ.
Золото	От 0,00020 до 0,020 включ.	Родий	От 0,00020 до 0,010 включ.
Кадмий	От 0,00010 до 0,010 включ.	Свинец	От 0,00020 до 0,010 включ.
Кобальт	От 0,00020 до 0,010 включ.	Селен	От 0,00020 до 0,010 включ.
Магний	От 0,00020 до 0,010 включ.	Сурьма	От 0,00020 до 0,010 включ.
Марганец	От 0,00020 до 0,010 включ.	Теллур	От 0,00020 до 0,010 включ.
Медь	От 0,00010 до 0,020 включ.	Титан	От 0,00020 до 0,010 включ.
Мышьяк	От 0,00020 до 0,010 включ.	Хром	От 0,00020 до 0,010 включ.
Никель	От 0,00020 до 0,010 включ.	Цинк	От 0,00020 до 0,010 включ.

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

5.1 Показатели точности метода

Показатели точности метода: границы интервала, в котором с вероятностью P=0,95 находится погрешность любого из совокупности результатов анализа ± Δ, стандартные отклонения повторяемости S_r и воспроизводимости S_R, стандартные отклонения промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, значения предела повторяемости r, предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ 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)

Уровень массовых долей определяемых элементов	Стандартное отклонение повторяемости, S_r	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности, $S_{I(TO)}$	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R	Границы интервала абсолютной погрешности, ± Δ	Предел повторяемости, r	Предел промежуточной прецизионности, $R_{I(TO)}$	Предел воспроизводимости, R
0,00010	0,000007	0,00002	0,00003	0,00006	0,00002	0,00006	0,00008
0,00030	0,00002	0,00003	0,00004	0,00008	0,00006	0,00008	0,00011
0,00050	0,00003	0,00004	0,00005	0,00010	0,00008	0,00011	0,00014
0,0010	0,00007	0,00007	0,00010	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
0,0030	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0003	0,0006	0,0006
0,0050	0,0002	0,0003	0,0003	0,0006	0,0006	0,0008	0,0008
0,0100	0,0004	0,0006	0,0007	0,0014	0,0011	0,0017	0,0019
0,020	0,0007	0,0011	0,0013	0,003	0,002	0,003	0,004
0,040	0,0011	0,0022	0,0026	0,005	0,003	0,006	0,007

Для промежуточных значений массовых долей определяемых элементов значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по 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 уровням массовых долей определяемых элементов, между которыми находится результат анализа, %;

X – результат анализа, %;

$C_н$, $C_в$ – нижний и верхний уровни массовых долей элементов, между которыми находится результат анализа, %.

5.2 Правильность

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

элементов 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 $R_{I(TO)}$, 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, 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, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ – 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.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

7.1 Средства измерений

Весы лабораторные с погрешностью измерения не более ± 0,0003 г.

Колбы мерные 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

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

Микропипетки поршневые вместимостью 0,01; 0,02 и 0,05 $см^3$.

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

Спектрометр для атомно-абсорбционного анализа с пламенным и/или графитовым атомизаторами.

Спектральные лампы с полым катодом для определяемых элементов и/или безэлектродные газоразрядные лампы для определения висмута, мышьяка, олова, селена, сурьмы и теллура.

Цилиндры мерные вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770.

7.2 Вспомогательное оборудование

Печь муфельная с терморегулятором с температурой нагрева до 1000 °С.

Плита электрическая с закрытой спиралью и регулируемой температурой нагрева до 300 °С.

Шкаф сушильный с температурой нагрева до 150 °С.

7.3 Материалы

Аргон газообразный или жидкий по ГОСТ 10157.

Ацетилен растворенный и газообразный по ГОСТ 5457.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Емкости полиэтиленовые, полипропиленовые или тефлоновые вместимостью 50, 100 $см^3$.

Пропан-бутан в баллонах технический по ГОСТ 20448.

Стаканы стеклянные вместимостью 100, 250 и 400 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Стекла часовые.

Ступка агатовая.

Тигли корундовые.

Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» по [2].

7.4 Реактивы

Алюминий металлический по ГОСТ 11069.

Бария пероксид (бария перекись) ос.ч. по [3].

Буферный раствор сернокислого кадмия с массовой концентрацией кадмия 5 г/дм^3: Навеску сернокислого кадмия массой 11,4 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 500 см^3 воды, перемешивают до растворения соли, доводят водой объем до метки и перемешивают.

Висмут по ГОСТ 10928.

Вода для лабораторного анализа 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода).

Водная суспензия пятиокиси ниобия с массовым соотношением 1:5: к навеске пятиокиси ниобия массой 4,0 г прибавляют 20 см^3 воды и перемешивают до состояния суспензии.

Железо карбонильное, радиотехническое по ГОСТ 13610.

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

Кадмий металлический по ГОСТ 1467.

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456.

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

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

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

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261 и разбавленная 1:1, 1:5, 1:7, 1:20, 1:100.

Кобальт по ГОСТ 123.

Магний по ГОСТ 804.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Медь по ГОСТ 859.

Мышьяк металлический особой чистоты по [4].

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289.

Никель по ГОСТ 849.

Никель азотнокислый 6-водный по ГОСТ 4055.

Ниобия пятиокись по ГОСТ 23620.

Олово по ГОСТ 860.

Палладий аффинированный по ГОСТ Р 52244 или ГОСТ 31291 с массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.

Платина аффинированная по ГОСТ Р 52245 или ГОСТ 31290 с массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.

Раствор азотнокислого никеля (модификатор матрицы) с массовой концентрацией никеля 1 г/дм^3: навеску азотнокислого никеля массой 0,494 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 50 см^3 воды, перемешивают до растворения соли, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор вольфрамовокислого натрия с массовой концентрацией вольфрама 5 г/дм^3: навеску вольфрамовокислого натрия массой 0,897 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 50 см^3 воды, перемешивают до растворения соли, доводят до метки водой и снова перемешивают.

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.

Серебро высокой чистоты по [5].

Смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, свежеприготовленная.

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.

Растворы реактивов по настоящему подразделу хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде при комнатной температуре, срок годности растворов не ограничивается. При использовании растворов, хранившихся более года, следует убедиться в отсутствии осадка, хлопьев,

изменения цвета раствора. В противном случае растворы заменяют свежеприготовленными.

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 99,96 %, 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 предела абсолютной погрешности ее установления, даты приготовления и срока хранения раствора.

8.1.1 Раствор с массовой концентрацией родия 2 мг/см^3

Навеску родия массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, тщательно перемешивают в агатовой ступке с пятикратным количеством пероксида бария. Полученную смесь переносят в корундовый тигель, помещают тигель в холодную муфельную печь и спекают при температуре (850 ± 50) ^{0}С в течение 2 – 3 ч.

Тигель со спеком охлаждают до комнатной температуры, переносят спек в стакан вместимостью 250 см^3, смачивают его водой и обрабатывают раствором соляной кислоты 1:1. Стакан нагревают на плите до полного растворения спека, не доводя раствор до кипения. Охлажденный до комнатной температуры раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Фильтр 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 1,0 г пероксида бария, спекают, растворяют, фильтруют, как описано выше.

Фильтраты объединяют, упаривают до объема 20 – 30 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» или двойной фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см^3, промывая осадок на фильтре горячим раствором соляной кислоты 1:5, затем 5 – 6 раз горячей водой. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

8.1.2 Растворы с массовыми концентрациями платины, палладия, золота, сурьмы, мышьяка, селена, теллура, кадмия и олова 2 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г и растворяют при нагревании в стакане в смеси соляной и азотной кислот 3:1. Растворы упаривают до объема 2 – 3 см^3, прибавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:5, охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая, доводят объем до метки этим же раствором кислоты и перемешивают.

8.1.3 Растворы с массовыми концентрациями железа, меди, кобальта, марганца, висмута, никеля 2 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют при нагревании в стакане в 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1. Растворы упаривают до объема 2 – 3 см^3 , прибавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:5, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки этим же раствором кислоты и перемешивают.

8.1.4 Раствор с массовой концентрацией свинца 2 мг/см^3

Навеску свинца массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г и растворяют в стакане в 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 при нагревании. Раствор прогревают до удаления оксидов азота (прекращение выделения бурых паров), не доводя до кипения. Охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая, доводят объем до метки водой и перемешивают.

8.1.5 Растворы с массовыми концентрациями алюминия, хрома, магния и цинка 2 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г и растворяют в стакане в 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании, не доводя до кипения.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ каждая и доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

8.1.6 Раствор с массовой концентрацией титана 2 мг/$см^3$

Навеску титана массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г и растворяют в 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании в стакане, закрытом часовым стеклом, не доводя до кипения. Раствор соляной кислоты прибавляют порциями по 5 $см^3$ до полного растворения титана. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

8.2 Приготовление промежуточных растворов

8.2.1 Раствор А. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают по 5 $см^3$ одноэлементных основных растворов, содержащих 2 мг/$см^3$ висмута, железа, золота, кобальта, меди, никеля, палладия, платины, родия, свинца, сурьмы и цинка. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/$см^3$.

8.2.2 Раствор Б. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора А. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 10,00 мкг/$см^3$.

8.2.3 Раствор А1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают по 5 $см^3$ одноэлементных основных растворов, содержащих 2 мг/$см^3$ алюминия, кадмия, магния, марганца, мышьяка, олова, селена, теллура, титана и хрома.

Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/$см^3$.

8.2.4 Раствор Б1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ раствора А1. Объем до метки доводят раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 10,00 мкг/$см^3$.

8.2.5 Промежуточные растворы устойчивы в течение месяца при массовой концентрации элементов 100,0 мкг/$см^3$ и в течение пяти дней при массовой концентрации элементов 10,00 мкг/$см^3$.

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

8.3 Приготовление градуировочных образцов

Для определения градуировочной характеристики используют градуировочные образцы – растворы массовой концентрацией определяемых элементов до 5,0 мкг/$см^3$.

8.3.1 Градуировочные образцы для пламенной атомизации

В мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ каждая пипетками отбирают аликвотные части промежуточных растворов А, А1 или Б, Б1 (таблица 3), доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5 и перемешивают. В качестве фонового раствора используют раствор соляной кислоты 1:5.

Таблица 3 – Градуировочные образцы

Обозначение градуировочного образца	Обозначение промежуточного раствора	Вводимый объем промежуточного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов, мкг/$см^3$
ГО-1	Б, Б1	0,5	0,200
ГО-2	Б, Б1	1,25	0,50
ГО-3	Б, Б1	2,5	1,00
ГО-4	Б, Б1	5,0	2,00
ГО-5	А, А1	1,25	5,00

8.3.2 Градуировочные образцы для атомизации в графитовом атомизаторе

8.3.2.1 Растворы с массовыми концентрациями алюминия, висмута, мышьяка, олова, платины, селена, свинца, сурьмы, титана и теллура 0,2; 0,4; 0,6; 1,0 мкг/$см^3$

Четыре навески серебра высокой чистоты массой 0,5 г каждая взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, каждую помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют по 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и кипятят в течение 5 –10 мин. Растворы сливают, навески промывают водой 6 – 7 раз декантацией. Добавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и растворяют при слабом нагревании. В стаканы вводят по 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см^3 растворов Б и Б1, добавляют горячей воды до объема 150 см^3, прибавляют по 2 см^3 соляной кислоты и далее приготовление растворов ведут по 8.5. Растворы помещают в мерные колбы вместимостью 50 см^3 каждая.

8.3.2.2 Растворы с массовыми концентрациями определяемых элементов 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мкг/см^3

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 каждая помещают по 5 см^3 растворов по 8.3.2.1, прибавляют по 5 см^3 раствора винной кислоты при определении сурьмы или по 5 см^3 раствора соляной кислоты 1:20 при определении алюминия, висмута, мышьяка, олова, платины, селена, свинца, титана и теллура и перемешивают. До метки не доводят.

8.3.2.3 Растворы с массоввыми концентрациями определяемых элементов 0,01; 0,02; 0,03; и 0,05 мкг/см^3

Пипеткой отбирают по 2,5 см^3 растворов с массовыми концентрациями элементов 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 мкг/см^3, приготовленных по 8.3.2.2, помещают в мерные колбы вместимостью 25 см^3 каждая, доводят до метки раствором соляной кислоты 1:7 и перемешивают.

8.3.3 Градуировочные образцы готовят в день использования и хранят не более двух дней. На емкостях с растворами должны быть наклеены этикетки с указанием наименования или условного обозначения элементов, массовой концентрации элементов и предела абсолютной погрешности ее установления, даты приготовления и срока хранения раствора.

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

8.4 Подготовка графитовых трубок атомизатора

Обработку графитовых трубок и платформ оксидом ниобия проводят следующим образом: графитовые трубки и платформы погружают в водную суспензию оксида ниобия, выдерживают в течение 2 – 3 ч, вынимают и высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре от 100 ^{0}С до 110 ^{0}С. Затем трубки с платформами подвергают тепловой обработке в графитовом атомизаторе: высушивают в течение 60 с при температуре 100 ^{0}С, обжигают в течение 30 с при температуре 1000 ^{0}С и 10 с – при температуре 2650 ^{0}С в потоке инертного газа. Цикл температурной обработки повторяют не менее трех раз.

Обработку графитовых трубок раствором вольфрамовокислого натрия проводят следующим образом: графитовые трубки погружают в раствор вольфрамовокислого натрия и оставляют на 10 – 12 ч, затем высушивают в сушильном шкафу в течение 3 – 4 ч. Перед анализом трубки обжигают в графитовом атомизаторе: высушивают 60 с при температуре 100 ^{0}С, обжигают 30 с при температуре 400 ^{0}С, медленно нагревают в течение 90 с до температуры 2200 ^{0}С и выдерживают при этой температуре 10 с. Цикл повторяют не менее трех раз.

8.5 Подготовка проб

8.5.1 Две навески серебра массой (0,2 – 2,5) г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г (таблица 4), каждую из которых помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют по 10 – 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и кипятят в течение 5 – 10 мин. Растворы сливают, навески промывают водой 6-7 раз декантацией.

Т а б л и ц а 4 – Зависимость массы навески от содержания примесей

Диапазон массовых долей примесей, %	Масса навески, г
От 0,00010 до 0,00050 включ.	2,0 – 2,5
Св. 0,00050 до 0,0020 включ.	1,0 – 2,0
Св. 0,0020 до 0,010 включ.	0,5 – 1,0
Св. 0,010 до 0,040 включ.	0,2 – 0,5

К навеске прибавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и растворяют при слабом нагревании до полного растворения пробы. Прибавляют 5 см^3 соляной кислоты, растворяют золото и родий при слабом нагревании в течение 3 – 5 мин. Затем добавляют горячую воду до объема 100 – 150 см^3 и сразу фильтруют в стакан вместимостью 250 см^3 через фильтр «синяя лента», предварительно промытый 4-5 раз горячим раствором соляной кислоты 1:100 и 2-3 раза горячей

водой, не перенося осадок хлорида серебра на фильтр. Осадок промывают декантацией 5-6 раз горячим раствором соляной кислоты 1:100. Полученный раствор (фильтрат 1) упаривают до объема 2 – 3 $см^3$.

8.5.2 Фильтр помещают в стакан с осадком хлорида серебра, прибавляют по 10 $см^3$ серной и азотной кислот, выдерживают при комнатной температуре до прекращения бурной реакции, затем нагревают до выделения густых паров серного ангидрида. Стакан переставляют на переднюю часть плиты, осторожно по стенке стакана прибавляют 4 – 5 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, прибавляют 10 $см^3$ азотной кислоты, 50 – 100 $см^3$ горячей воды и нагревают до растворения солей. Прибавляют к раствору 3 $см^3$ соляной кислоты и сразу фильтруют в стакан с фильтратом 1 через фильтр «синяя лента», предварительно промытый, как указано в 8.5.1. Осадок промывают декантацией 5-6 раз горячим раствором соляной кислоты 1:100. Полученный раствор упаривают до объема 2 – 3 $см^3$.

8.5.3 К упаренному раствору прибавляют 3 $см^3$ соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 или 50 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Полученный раствор поступает на анализ.

Одновременно через все стадии подготовки проб проводят два контрольных опыта на чистоту реактивов.

8.5.4 Определение железа, золота, кобальта, меди, мышьяка, никеля, платины, теллура и цинка допускается проводить без переосаждения хлорида серебра из фильтрата 1 после разбавления раствора, как указано в 8.5.3.

8.6 Подготовка спектрометра к работе

Атомно-абсорбционный спектрометр подготавливают к работе согласно эксплуатационным документам прибора.

9 Проведение анализа

9.1 Анализ с атомизацией проб в пламени

Для определения висмута, железа, золота, кадмия, кобальта, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, палладия, платины, родия, свинца, селена, сурьмы, теллура, цинка используют пламя пропан-бутан-воздух или ацетилен-воздух; для определения хрома используют пламя ацетилен-воздух (восстановительное пламя, обогащенное горючим газом).

При определении родия и платины в растворы вводят буферный раствор сернокислого кадмия: в колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают 5 $см^3$ анализируемого раствора или градуировочного образца, добавляют 5 $см^3$ буферного раствора и перемешивают.

Последовательность распыления в пламя газовой горелки градуировочных образцов, растворов контрольного опыта и растворов анализируемых проб проводят в соответствии с программным обеспечением спектрометра.

Длины волн аналитических линий приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны	Определяемый элемент	Длина волны
Висмут	223,06	Палладий	247,64
Железо	248,83	Платина	265,94
Золото	242,80	Родий	343,49
Кадмий	228,8	Свинец	283,31
Кобальт	240,72	Селен	196,0
Магний	285,2	Сурьма	217,58
Марганец	279,48	Теллур	214,28
Медь	324,75	Хром	357,9
Мышьяк	193,70	Цинк	213,86
Никель	232,0		

Допускается использование других аналитических линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

Градуировочные характеристики получают, используя градуировочные образцы, приготовленные по 8.3.1. По градуировочным характеристикам находят массовую концентрацию определяемого элемента в анализируемом растворе.

Если значение поглощения для анализируемой пробы превосходит значение поглощения, соответствующую линейному участку градуировочной характеристики, раствор пробы разбавляют раствором соляной кислоты 1:7.

9.2 Анализ с атомизацией проб в графитовом атомизаторе

Для определения висмута, мышьяка, платины, свинца, селена, сурьмы и теллура при содержании менее 0,005 %, а также алюминия, олова и титана во всем диапазоне определяемых содержаний применяют атомизацию проб в графитовом атомизаторе (кювете). Последовательность процедуры анализа – в соответствии с программным обеспечением спектрометра. Условия атомизации в графитовом атомизаторе HGA-74 приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 – Условия атомизации в графитовом атомизаторе

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Высушивание	Озоление	Атомизация	Высушивание	Озоление	Атомизация	Дополнительные условия
		Температура ^{0}C	Время, с	Температура ^{0}C	Температура, ^{0}C	Время, с	Температура, ^{0}C	
Платина	265,9	130	15	1300	10	2650 Ramp-0	2	Трубка пиролитическая*
Мышьяк	193,7	130	15	1200	10	2500 Ramp-0	2	Трубка пиролитическая*
Висмут	306,8	130	15	900	10	2100 Ramp-1	3	Трубка пиролитическая*
Теллур	214,3	130	15	1000	10	2100 Ramp-0	2	Трубка пиролитическая*
Селен	196,0	130	15	1000	10	2100 Ramp-0	2	Трубка пиролитическая*
Сурьма	217,6	130	15	1100	10	2400 Ramp-0	2	В растворы добавляют винную кислоту**
Олово	286,3	200	15	1200	10	2400 Ramp-0	2	Трубка обработана раствором Na_2WO_4
Свинец	283,3	130	15	850	10	1800 Ramp-0	2	Трубка пиролитическая с пиролитической платформой
Алюминий	309,3	130	15	1700	10	2650 Ramp-0	3	Трубка пиролитическая с пиролитической платформой
Титан	364,3	130	15	1400	10	2650 Ramp-0	4	Трубка пиролитическая

*Трубка и платформа обработаны пятиокисью ниобия Nb_2O_5. В атомизатор вводится 0,01 см^3 раствора $Ni(NO_3)_2$.

**В колбу вместимостью 25 см^3 отбирают 2 см^3 раствора пробы или градуировочного образца, добавляют 2 см^3 раствора винной кислоты и перемешивают.

Примечание – Для других типов графитовых атомизаторов условия атомизации выбирают экспериментально.

Допускается использование других режимов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

Градуировочные характеристики получают, используя градуировочные образцы, приготовленные по 8.3.2. По градуировочным характеристикам находят массовую концентрацию определяемого элемента в анализируемом растворе.

Если величина поглощения для анализируемой пробы превосходит величину поглощения, соответствующую линейному участку градуировочной характеристики, раствор пробы разбавляют.

Для разбавления раствора пробы при определении висмута, мышьяка, олова, платины, селена, свинца, сурьмы, теллура и титана используют раствор соляной кислоты 1:20. При определении алюминия раствор разбавляют водой.

10 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

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

$$X = \frac{(C_X - C_K) \cdot V \cdot K}{m \cdot 10000}, \quad (2)$$

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

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

V – объем анализируемого раствора пробы, см^3;

K – коэффициент разбавления анализируемого раствора;

m – масса навески пробы, г.

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

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

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 анализа (измерений)

Результат анализа (измерений) представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \ P = 0,95,$$

где X – массовая доля определяемого элемента, %;

Δ – граница интервала абсолютной погрешности определения массовой доли 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 в соответствии с таблицей 2.

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

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

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]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61–2003.	Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки
[2]	Технические условия ТУ 6-09-1678–95	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[3]	Технические условия ТУ 6-09-03-462–78	Бария перекись ос. ч. 6–2
[4]	Технические условия ОСТ 6-12-112–73	Мышьяк металлический особой чистоты. Технические условия
[5]	Технические условия ТУ 117-1-10–93	Серебро высокой чистоты. Технические условия

УДК 669.214;543.06;543.42; 311.214; 006.354 ОКС 77.120.99 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: серебро, серебро в слитках, серебро в порошке, примеси, метод анализа, атомно-абсорбционный метод анализа, атомизация в пламени, атомизация в графитовом атомизаторе, стандартные образцы состава, контроль точности результатов анализа, правильность, прецизионность

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

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 32 экз. Зак. 191.

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