ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56307— 2014

СЕРЕБРО

Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Приокский завод цветных металлов», Открытым акционерным обществом «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова», Государственным научным центром - Государственным научно-исследовательским и проектным институтом редкометаллической промышленности «Гиредмет»

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. № 1991-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 искровым возбуждением спектра

Silver. Method of spark atomic-emission analysis

Дата введения — 2015—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на серебро с массовой долей серебра не менее 99,5 %.

Стандарт устанавливает атомно-эмиссионный (с искровым возбуждением и фотоэлектрической регистрацией спектра) метод определения примесей алюминия, висмута, галлия, германия, железа, золота, индия, кадмия, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, олова, палладия, платины, родия, свинца, селена, серы, сурьмы, теллура, титана, хрома, цинка в серебре. Требования к химическому составу серебра установлены в ГОСТ 28595.

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 5725–2–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

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 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

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 5556–81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157–79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 28595–90 Серебро в слитках. Технические условия

ГОСТ 29298–2005 Ткани хлопчатобумажные и смешанные бытовые. Общие технические условия

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

Издание официальное

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 ИСО 5725–1, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361 и рекомендациям [1].

4 Сущность метода

Метод анализа основан на испарении и возбуждении атомов пробы в искровом разряде, фотоэлектрической регистрации спектра, измерении интенсивности аналитических линий определяемых элементов-примесей и фона и последующем определении содержания примесей по градуировочным характеристикам. Метод позволяет определять массовую долю элементов-примесей в диапазонах, приведенных в таблице 1, с показателями точности метода анализа, указанными в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны определения массовых долей элементов-примесей В процентах

Наименование элемента	Диапазон определения массовых долей	Наименование элемента	Диапазон определения массовых долей
Алюминий	От 0,0002 до 0,0050 включ.	Никель	От 0,0001 до 0,010 включ.
Висмут	От 0,0002 до 0,010 включ.	Олово	От 0,0002 до 0,020 включ.
Галлий	От 0,0002 до 0,0050 включ.	Палладий	От 0,0002 до 0,020 включ.
Германий	От 0,0002 до 0,0030 включ.	Платина	От 0,0003 до 0,020 включ.
Железо	От 0,0002 до 0,020 включ.	Родий	От 0,0002 до 0,0030 включ.
Золото	От 0,0003 до 0,020 включ.	Свинец	От 0,0003 до 0,010 включ.
Индий	От 0,0005 до 0,0050 включ.	Селен	От 0,0003 до 0,010 включ.
Кадмий	От 0,0003 до 0,010 включ.	Сера	От 0,0005 до 0,010 включ.
Кобальт	От 0,0002 до 0,010 включ.	Сурьма	От 0,0002 до 0,010 включ.
Кремний	От 0,0002 до 0,0030 включ.	Теллур	От 0,0005 до 0,010 включ.
Магний	От 0,0002 до 0,010 включ.	Титан	От 0,0002 до 0,0030 включ.
Марганец	От 0,0002 до 0,010 включ.	Хром	От 0,0001 до 0,0050 включ.
Медь	От 0,0001 до 0,020 включ.	Цинк	От 0,0003 до 0,020 включ.
Мышьяк	От 0,0005 до 0,010 включ.		

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

5.1 Показатели точности метода

Показатели точности метода по ГОСТ Р ИСО 5725–2 и ГОСТ Р ИСО 5725–3: границы интервала, в котором с вероятностью P=0,95 находится абсолютная погрешность результатов анализа (приписанная погрешность) Δ, стандартные отклонения повторяемости S_r и промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ и предела воспроизводимости R – в зависимости от массовой доли определяемого элемента-примеси приведены в таблице 2.

5.2 Правильность

Для оценки систематической погрешности настоящего метода определения элементов примесей в серебре используют в качестве опорных аттестованные значения массовых долей элементов в государственных стандартных образцах (ГСО) состава серебра ГСО 7817 (комплект СН) или других ГСО, не уступающих по набору определяемых элементов-примесей и метрологическим характеристикам.

Систематическая погрешность метода при уровне значимости α = 5 % по ГОСТ Р ИСО 5725–4 на всех определяемых уровнях массовых долей элементов-примесей в серебре незначима.

5.3 Прецизионность

5.3.1 Диапазон ($X_{макс} – X_{мин}$) четырех 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 критический диапазон

$CR_{0,95}(4)$ для $n = 4$ в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

5.3.2 В пределах одной лаборатории два результата анализа одной и той же пробы, полученные, в соответствии с разделами 7 – 10 настоящего стандарта, разными операторами с использованием одного и того же оборудования в разные дни, могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

5.3.3 Результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями, в соответствии с разделами 7 – 10 настоящего стандарта, могут различаться с превышением предела воспроизводимости R, указанного в таблице 2, в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

Таблица 2 – Показатели точности метода при $P = 0,95$

В процентах

Уровень массовых долей определяемых элементов	Границы интервала абсолютной погрешности ± Δ	Стандартное отклонение повторяемости S_r	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$	Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$	Предел воспроизводимости R
0,00010	0,00006	0,00003	0,00010	0,00003	0,00008	0,00010
0,00030	0,00015	0,00006	0,00024	0,00007	0,00019	0,00026
0,00050	0,00025	0,00010	0,00036	0,00013	0,00037	0,00045
0,0010	0,0004	0,00011	0,0004	0,00022	0,0006	0,0007
0,0030	0,0008	0,0003	0,0011	0,0004	0,0011	0,0013
0,0050	0,0015	0,0006	0,0022	0,0007	0,0019	0,0023
0,010	0,002	0,0010	0,004	0,0014	0,004	0,005
0,020	0,005	0,0016	0,006	0,0024	0,007	0,008

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.

6 Требования

6.1 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методу анализа, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ – по ГОСТ Р 52599.

6.2 Требования к квалификации исполнителей

К проведению 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 и реактивы

Оптический эмиссионный спектрометр с искровым источником возбуждения спектра и рабочим диапазоном длин волн 120 – 700 нм, оснащенный компьютером и соответствующим программным обеспечением.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,01 г.

Пресс и пресс-форма диаметром 40 мм.

Фрезерный станок.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота соляная по ГОСТ 14261.

Аргон газообразный или жидкий по ГОСТ 10157.

Ткань хлопчатобумажная по ГОСТ 29298.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Стандартные образцы состава серебра ГСО 7817 (комплект СН) или другие СО, не уступающие по составу элементов-примесей и точности.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

8 Отбор и подготовка проб

8.1 Отбор проб для анализа проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 28595. Требования к размерам и массе проб определяются в зависимости от используемого спектрометра.

8.2 Пробы серебра могут поступать на анализ в виде слитков, стержней, пластин, ленты, стружки, губки, порошка.

8.3 Пробы в виде ленты, пластин, стружки кипятят в растворе соляной кислоты, разбавленной 1:1, в течение 3 – 5 мин для удаления поверхностных загрязнений. Полученный раствор сливают, пробы промывают 4 – 5 раз дистиллированной водой декантацией и высушивают на воздухе.

Пробы порошка и губки кислотой не обрабатывают.

8.4 Поверхность стержней и пластин должна быть плоской и обработанной резанием или шлифовкой, поверхность ленты должна быть гладкой и без отслоений. Пробы в виде монолитного образца, имеющего, не менее, чем одну плоскую поверхность, обрабатывают на фрезерном станке. На обработанной поверхности не должно быть раковин, царапин, трещин и шлаковых включений.

Непосредственно перед проведением анализа допускается пробы и стандартные образцы протирать тканью, смоченной спиртом.

8.5 От пробы в виде стружки или порошка отбирают навеску в 20 – 30 г и прессуют усилием, равным 600 кН, в таблетку.

9 Подготовка оборудования к проведению измерений

Спектрометр подготавливают к работе согласно эксплуатационным документам прибора.

Рекомендуемый режим работы спектрометра:

- частота разрядов – 300 Гц;
- емкость – (2 – 5) мкФ
- индуктивность – 130 мкГн;
- продувка аргоном – 3 с.

Длины волн аналитических линий, фона и линии внутреннего стандарта, рекомендуемые для выполнения анализа, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Длины волн аналитических линий

В нанометрах

Наименование определяемого элемента	Длина волны аналитической линии	Наименование определяемого элемента	Длина волны аналитической линии
Алюминий	396,153	Олово	175,790
Висмут	306,772	Палладий	340,46
Галлий	417,206	Платина	531,890
Германий	199,88	Родий	343,489
Железо	259,940; 372,0	Свинец	405,782; 283,307
Золото	267,595	Селен	196,1
Индий	410,177	Сера	180,731
Кадмий	228,802	Сурьма	206,838
Кобальт	345,351	Теллур	214,275; 185,7
Кремний	288,160	Титан	498,173
Магний	285,213	Хром	425,435
Марганец	403,499	Цинк	334,502; 213,9
Медь	324,754	Фон	200,860; 310,500
Мышьяк	234,984; 189,0	Серебро, внутренний стандарт	338,289
Никель	361,939		

Примечание – Допускается использование других режимов работы и аналитических линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

10 Проведение измерений

Для получения градуировочной зависимости последовательно закрепляют в ячейке искрового разряда стандартные образцы состава серебра и по заложенной в спектрометре программе проводят измерение интенсивности аналитических линий определяемых элементов, фона и линии внутреннего стандарта. Для градуировки выбирают три и более стандартных образцов состава серебра таким образом, чтобы значение содержания каждого определяемого элемента–примеси в анализируемой пробе находилось внутри диапазона между наибольшим и наименьшим значениями массовых долей этого элемента в стандартных образцах. Для каждого стандартного образца выполняют измерения в четырех различных точках поверхности.

Градуировочные зависимости получают в координатах: среднее значение интенсивности аналитических линий определяемых элементов (с учетом фона или линии сравнения) для четырех точек поверхности образца – массовая доля определяемого элемента в стандартном образце.

Измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов, фона и линии внутреннего стандарта в четырех точках поверхности анализируемой пробы. По заложенной в спектрометре программе с использованием градуировочных зависимостей получают четыре результата параллельных определений в анализируемой пробе.

11 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–6 путем сопоставления диапазона этих результатов ($X_{макс}$–$X_{мин}$) с критическим диапазоном $CR_{0,95}(4)$, значения которого приведены в таблице 2 или рассчитаны по формуле (1).

Если диапазон четырех результатов параллельных определений ($X_{макс}$–$X_{мин}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95}(4)$, все результаты признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение четырех результатов параллельных определений.

Если диапазон четырех результатов параллельных определений превышает $CR_{0,95}(4)$, проводят еще четыре параллельных определения.

Критический диапазон $CR_{0,95}(8)$ рассчитывают по следующей формуле

$$CR_{0,95}(n)=Q(P,n)\ S_r, \qquad (2)$$

где n – число параллельных определений;

$Q(P,n)$ – коэффициент, зависящий от числа n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности P=0,95. Для восьми параллельных определений $Q(P,n)$ = 4,29;

S_r – стандартное отклонение повторяемости, приведенное в таблице 2.

Если для полученных восьми результатов параллельных определений значение ($X_{макс}$–$X_{мин}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95}(8)$, то в качестве окончательного результата анализа принимают среднеарифметическое значение восьми результатов параллельных определений. В противном случае, в качестве окончательного результата анализа принимают медиану восьми результатов параллельных определений. При этом наименьшие разряды числовых значений результатов определений и числовые значения показателей точности должны быть одинаковыми.

12 Контроль точности результатов анализа

12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости

При контроле промежуточной прецизионности (с учетом влияющих факторов времени, оператора) абсолютное расхождение 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 или рассчитанный по формуле (1).

При контроле воспроизводимости абсолютное расхождение 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 или рассчитанный по формуле (1).

12.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа стандартных образцов (СО) состава серебра.

Образцы, используемые для контроля правильности, не должны использоваться для получения градуировочных зависимостей.

При контроле правильности разность между результатом анализа и принятым опорным (аттестованным) значением содержания элемента–примеси в стандартном образце не должна превышать критическое значение *K*.

Критическое значение *K* рассчитывают по следующей формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ат}^{\ 2} + \Delta^2}\ , \qquad (3)$$

где $\Delta_{ат}$– погрешность установления опорного (аттестованного) значения массовой доли элемента–примеси в СО;

Δ – значение показателя точности результата анализа, соответствующее аттестованному значению СО.

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61–2003 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа

УДК 669.231:543.06:006.354 ОКС 39.060

Ключевые слова: серебро, серебро в слитках, методы анализа, примеси, атомно–эмиссионный метод анализа, искровое возбуждение спектра, искровой разряд, стандартные образцы состава, правильность метода анализа, прецизионность метода анализа, абсолютная погрешность, предел повторяемости, предел промежуточной прецизионности, предел воспроизводимости, контроль точности результатов анализа.

Подписано в печать 12.01.2015. Формат 60х84 $^1/_8$.

Усл. печ. л. 0,93. Тираж 32 экз. Зак. 190.

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