
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
56142—
2014

СЕРЕБРО

Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2015

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Приокский завод цветных металлов», Федеральным государственным унитарным предприятием «Московский завод специальных сплавов», Открытым акционерным обществом «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Открытым акционерным обществом «Уралэлектромедь», 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 25 сентября 2014 г. № 1223-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

СЕРЕБРО

Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра

Silver. Method of arc atomic-emission analysis

Дата введения — 2015—09—01

1 Область применения

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

Стандарт устанавливает спектрографический метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра для определения массовой доли примесей: алюминия, висмута, железа, золота, иридия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, олова, палладия, платины, родия, свинца, сурьмы, теллура, цинка, а также спектрометрический метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра для определения массовой доли примесей: алюминия, висмута, галлия, германия, железа, золота, индия, иридия, кадмия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, олова, палладия, платины, родия, свинца, селена, сурьмы, теллура, титана, хрома и 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 51652—2000 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия

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 334—73 Бумага масштабно-координатная. Технические условия

ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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 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 Точность (правильность и прецизионность) методов

4.1 Показатели точности методов

Показатели точности методов (спектрографического и спектрометрического с дуговым возбуждением спектра) 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 $S_{r(то)}$, значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, предела промежуточной прецизионности $R_{r(то)}$ и предела воспроизводимости R – в зависимости от массовой доли определяемого элемента приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Показатели точности методов ($P = 0,95$)

В процентах

Массовые доли определяемых элементов	Границы интервала абсолютной погрешности $\pm \Delta$	Стандартное отклонение повторяемости S_r	Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{r(то)}$	Предел промежуточной прецизионности $R_{r(то)}$	Предел воспроизводимости R
0,00010	0,00005	0,00002	0,00007	0,00003	0,00008	0,00010
0,00030	0,00014	0,00005	0,00018	0,00007	0,00019	0,00023
0,00050	0,00025	0,00010	0,00036	0,00013	0,00036	0,00043
0,0010	0,0004	0,00013	0,0005	0,0002	0,0006	0,0007
0,0030	0,0008	0,0003	0,0011	0,0004	0,0011	0,0013
0,0050	0,0016	0,0006	0,0022	0,0008	0,0022	0,0027
0,010	0,003	0,001	0,004	0,0014	0,004	0,005
0,020	0,006	0,002	0,007	0,003	0,008	0,010

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_n - A_m}{C_n - C_m}, \quad (1)$$

где A_x – показатель точности для результата анализа X ;

A_n , A_m – показатели точности, соответствующие наименьшему и наибольшему значениям интервала массовых долей, в котором находится результат анализа;

C_n , C_m – наименьшее и наибольшее значения интервала массовых долей, в котором находится результат анализа.

4.1.1 Правильность

Для оценки систематической погрешности настоящих методов определения элементов в серебре используют в качестве опорных значений аттестованные значения массовых долей элементов в государственных стандартных образцах состава серебра ГСО 7817-2000 (комплект СН) или дру-

гих ГСО, не уступающих по набору определяемых элементов и метрологическим характеристикам.

Систематическая погрешность методов при уровне значимости $\alpha = 5\%$ незначима по ГОСТ Р ИСО 5725—4 для всех определяемых элементов в серебре на всех уровнях определяемых содержаний.

4.1.2 Прецизионность

4.1.2.1 Диапазон ($X_{\max} - X_{\min}$) четырех результатов единичных 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 1 критический диапазон $CR_{0,95(4)}$ для $n = 4$ по ГОСТ Р ИСО 5725—6 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

4.1.2.2 В пределах одной лаборатории два результата анализа (из четырех единичных определений каждый) 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 1 предела промежуточной прецизионности $R_{(TO)}$ по ГОСТ Р ИСО 5725—3 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

4.1.2.3 Результаты анализа (из четырех единичных определений каждый) одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями, могут различаться с превышением указанного в таблице 1 предела воспроизводимости R по ГОСТ Р ИСО 5725—1 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

4.2 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

4.2.1 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725—6 путем сопоставления диапазона этих результатов ($X_{\max} - X_{\min}$) с критическим диапазоном $CR_{0,95(4)}$, приведенным в таблице 1.

4.2.2 Если диапазон результатов четырех параллельных определений ($X_{\max} - X_{\min}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95(4)}$, все результаты признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений.

4.2.3 Если диапазон результатов четырех параллельных определений превышает $CR_{0,95(4)}$, анализ повторяют.

Рассчитывают критический диапазон для восьми параллельных определений $CR_{0,95(8)}$ по формуле

$$CR_{0,95(8)} = 4,3S_r \quad (2)$$

где S_r — значение стандартного отклонения повторяемости, приведенное в таблице 1, %.

Если для полученных восьми параллельных определений значение ($X_{\max} - X_{\min}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95(8)}$, то в качестве окончательного результата анализа принимают среднее арифметическое значение результатов восьми параллельных определений. В противном случае в качестве окончательного результата анализа принимают медиану результатов восьми параллельных определений.

4.3 Контроль точности результатов анализа

4.3.1 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 $R_{(TO)}$, указанный в таблице 1.

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 1.

4.3.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа стандартных образцов состава серебра. Образцы, используемые для контроля правильности, не могут использоваться для получения градуировочных зависимостей.

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

Критическое значение K рассчитывают по формуле

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

где $\Delta_{\text{ат}}$ — абсолютная погрешность установления опорного (аттестованного) значения массовой доли элемента в стандартном образце, %;

Δ — границы интервала абсолютной погрешности результата анализа (значения

Δ приведены в таблице 1), %.

5 Требования

5.1 Общие требования и требования безопасности

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

5.2 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.

6 Сущность методов

Методы анализа основаны на испарении и возбуждении атомов пробы в дуговом разряде, измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов и последующем определении массовой доли этих элементов с помощью градуировочных зависимостей, полученных по стандартным образцам состава серебра.

7 Спектрографический метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением

При спектрографическом методе используют фотографическую регистрацию эмиссионных спектров.

Настоящий метод позволяет определить массовую долю элементов в диапазонах, приведенных в таблице 2, с показателями точности метода анализа, указанными в таблице 1.

Т а б л и ц а 2 — Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон измерения массовой доли, %	Определяемый элемент	Диапазон измерения массовой доли, %
Алюминий	От 0,0003 до 0,01 включ.	Мышьяк	От 0,0002 до 0,01 включ.
Висмут	От 0,0001 до 0,01 включ.	Никель	От 0,0002 до 0,01 включ.
Железо	От 0,0002 до 0,02 включ.	Олово	От 0,0002 до 0,02 включ.
Золото	От 0,0002 до 0,02 включ.	Палладий	От 0,0002 до 0,02 включ.
Иридий	От 0,0005 до 0,005 включ.	Платина	От 0,0002 до 0,02 включ.
Кальций	От 0,0003 до 0,01 включ.	Родий	От 0,0002 до 0,01 включ.
Кобальт	От 0,0002 до 0,01 включ.	Свинец	От 0,0002 до 0,01 включ.
Кремний	От 0,0003 до 0,01 включ.	Сурьма	От 0,0001 до 0,01 включ.
Магний	От 0,0002 до 0,01 включ.	Теллур	От 0,0002 до 0,01 включ.
Марганец	От 0,0002 до 0,01 включ.	Цинк	От 0,0002 до 0,01 включ.
Медь	От 0,0001 до 0,02 включ.		

7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Спектрограф дифракционный с трехлинзовой системой конденсоров, предназначенный для получения спектров в диапазоне 200–400 нм, с обратной линейной дисперсией

0,6 – 0,7 нм/мм.

Генератор дуги переменного тока силой до 15 А.

Микроденситометр, предназначенный для измерения оптической плотности (почернения) спек-

тральных линий.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228 с пределами абсолютной допускаемой погрешности взвешивания не более ± 3 мг.

Печь сопротивления.

Тигли изготовленные из графита ос.ч. [1].

4 мм. Электроды графитовые ос.ч. [2] диаметром 6 мм с кратером глубиной 1 - 3 мм и диаметром

нус. Электроды графитовые ос.ч. [2] диаметром 6 мм, заточенные на полусферу или усеченный ко-

Фотопластинки фотографические спектрографические ПФС-03 [3].

Проявитель контрастный и фиксаж для фотопластинок.

Плита электрическая с закрытой спиралью.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Тигель и чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

Кислота соляная ос. ч. по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Пинцет хирургический.

Ткань хлопчатобумажная по ГОСТ 29298.

Вата медицинская по ГОСТ 5556.

Бумага масштабно-координатная по ГОСТ 334.

Образцы для градуировки (образцы серебра с ранее установленными значениями массовых долей элементов – примесей).

Стандартные образцы состава серебра ГСО 7817-2000 (комплект СН), или другие, не уступающие по составу элементов и точности.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1.

7.2 Отбор и подготовка проб

7.2.1 Пробы для анализа отбирают в соответствии со стандартом, устанавливающим требования к химическому составу серебра.

7.2.2 Пробы серебра могут поступать на анализ в виде ленты, проволоки, стружки, губки, порошка, гранул, кристаллов.

7.2.3 Пробы, поступающие на анализ в виде ленты, проволоки, гранул или стружки помещают в фарфоровую чашку или стеклянный стакан, прибавляют раствор соляной кислоты 1:1 и кипятят 5 – 10 мин. Полученный раствор сливают, пробы промывают дистиллированной водой декантацией 4 – 5 раз и высушивают на воздухе.

Пробы порошка, губки и кристаллов кислотой не обрабатывают.

7.2.4 От проб серебра, поступающих на анализ, отбирают по четыре навески, от образцов для градуировки или стандартных образцов – по две навески массой 200 мг каждая. Допускается взятие навесок другой массы при условии получения показателей точности не уступающих, указанным в таблице 1.

7.2.5 Навески переносят в графитовые тигли, сплавляют в печи сопротивления и получают корольки. Полученные корольки протирают спиртом или проваривают в растворе соляной кислоты 1:1 по п.7.2.3. Допускается сплавление навески непосредственно в кратере нижнего электрода.

7.3 Подготовка к проведению измерений

7.3.1 Оборудование подготавливают к работе согласно инструкциям по эксплуатации. Длины волн аналитических линий, линии сравнения и фона, рабочие режимы приборов, рекомендуемые для выполнения анализа, приведены в таблицах 3 и 4 соответственно. Для каждого определяемого элемента выбирают одну из рекомендуемых длин волн. Допускается использование других линий и рабочих режимов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1.

7.3.2 Электрододержатели и приспособления очищают спиртом от поверхностных загрязнений.

7.3.3 Включают водяное охлаждение электрододержателей.

7.3.4 Графитовые тигли и графитовые электроды перед использованием обжигают в течение 5 – 10 с при силе тока 5 – 6 А.

7.3.5 Подготовленную к анализу навеску или корольки серебра помещают в кратер графитового электрода. Контрэлектродом служит графитовый стержень, заточенный на полусферу или усеченный

конус.

7.3.6 Межэлектродный промежуток устанавливают по увеличенному изображению дуги на экране промежуточной диафрагмы 5 мм и поддерживают строго постоянным, корректируя его в течение всей экспозиции.

Т а б л и ц а 3 – Длины волн аналитических линий элементов

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
Алюминий	309,27 308,22	Медь	249,22 324,75
Висмут	289,80 306,77	Мышьяк	234,98
Галлий	287,42 403,30	Никель	227,02 305,08
Германий	270,96 303,91	Олово	283,99 266,12
Железо	259,94 302,06	Палладий	324,27 340,46 342,12
Золото	267,59 259,59	Платина	265,94
Индий	325,61	Родий	339,68 343,49
Иридий	266,47 322,08	Свинец	261,42 266,32 280,19
Кадмий	228,80	Селен	203,98
Кальций	315,89	Сурьма	259,81 287,79
Кобальт	340,51 345,35	Теллур	238,58
Кремний	288,15	Титан	334,94
Магний	285,21 280,27	Хром	302,15
Марганец	257,28 279,48 280,10	Цинк	334,50

Т а б л и ц а 4 – Рекомендуемые рабочие режимы

Наименование параметра	Значение параметра
Дуга переменного тока:	
частота разрядов, Гц	100
фиксированное значение фазы поджига, град.	60
сила тока, А	5–6
Условия фотографирования спектров:	
ширина щели, мм	0,010–0,015
экспозиция, с	25–60

7.4 Проведение измерений

7.4.1 Для получения градуировочного графика используют стандартные образцы состава серебра или образцы для градуировки. Спектры каждого стандартного образца (образца для градуировки) и анализируемой пробы фотографируют в одинаковых условиях. Для каждого стандартного образца (образца для градуировки) получают две, а для анализируемой пробы – четыре спектрограммы.

7.4.2 При содержании меди более 0,012 % и железа более 0,002 % используют трехступенчатый ослабитель.

7.4.3 Фотопластинки проявляют, ополаскивают в воде, фиксируют, промывают в проточной воде и сушат.

7.4.4 С помощью микроденситометра на каждой спектрограмме измеряют почернение аналитической линии определяемого элемента $S_{л+ф}$ (таблица 3) и близлежащего фона $S_ф$ (минимальное почернение рядом с аналитической линией с любой стороны, но с одной и той же во всех спектрах на одной фотопластинке) или линии сравнения $S_{ср}$. Вычисляют разность почернений $\Delta S = S_{л+ф} - S_ф$ ($S_{ср+ф}$). От полученных значений ΔS переходят к значениям $lg(I_n/I_ф)$ с помощью таблицы, приведенной в приложении А. Используя значения lgC и $lg(I_n/I_ф)$, полученные для стандартных образцов, строят на масштабно-координатной бумаге градуировочный график в координатах $(lgC, lg(I_n/I_ф))$, где C - массовая доля определяемого элемента в стандартном образце (образце для градуировки). По четырем значениям $lg(I_n/I_ф) \pm lg(I_n/I_ф)/4$, полученным по четырем спектрограммам для каждого определяемого элемента, находят по графику значения X - логарифма значения массовой доли. По формуле $C=10^X$ вычисляют значения массовых долей примеси - результаты параллельных определений.

Допускается использование других линий, а также выполнение процедуры построения градуировочных графиков с применением соответствующих программ вычислительной техники при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1.

7.4.5 В области верхней границы диапазона массовых долей допускается построение градуировочных графиков в координатах $\Delta S - lgC$, где ΔS - разность почернений аналитической линии и линии сравнения (серебро).

7.4.6 По градуировочному графику, используя четыре параллельных значения $lg(I_n/I_ф)$ либо ΔS , соответственно, полученные по четырем спектрограммам для каждой пробы, находят четыре результата параллельных определений массовой доли каждого элемента в анализируемой пробе. Результат анализа вычисляется как среднее арифметическое из четырех параллельных определений.

8 Спектрометрический метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением

При спектрометрическом методе используют фотоэлектрический способ регистрации эмиссионных спектров.

Метод позволяет определить массовые доли элементов в диапазонах, приведенных в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 - Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон измерения массовой доли, %	Определяемый элемент	Диапазон измерения массовой доли, %
Алюминий	От 0,0002 до 0,005 включ.	Медь	От 0,0002 до 0,020 включ.
Висмут	От 0,0001 до 0,010 включ.	Мышьяк	От 0,0002 до 0,010 включ.
Галлий	От 0,0002 до 0,005 включ.	Никель	От 0,0002 до 0,010 включ.
Германий	От 0,0002 до 0,003 включ.	Олово	От 0,0002 до 0,010 включ.
Железо	От 0,0001 до 0,020 включ.	Палладий	От 0,0002 до 0,020 включ.
Золото	От 0,0002 до 0,020 включ.	Платина	От 0,0002 до 0,020 включ.
Индий	От 0,0005 до 0,005 включ.	Родий	От 0,0002 до 0,020 включ.
Иридий	От 0,0005 до 0,005 включ.	Свинец	От 0,0002 до 0,020 включ.
Кадмий	От 0,0002 до 0,005 включ.	Селен	От 0,0005 до 0,010 включ.
Кальций	От 0,0003 до 0,010 включ.	Сурьма	От 0,0002 до 0,010 включ.
Кобальт	От 0,0002 до 0,005 включ.	Теллур	От 0,0005 до 0,020 включ.
Кремний	От 0,0003 до 0,010 включ.	Титан	От 0,0002 до 0,003 включ.
Магний	От 0,0002 до 0,005 включ.	Хром	От 0,0002 до 0,005 включ.
Марганец	От 0,0001 до 0,010 включ.	Цинк	От 0,0002 до 0,010 включ.

8.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Спектрометр оптический эмиссионный с обратной линейной дисперсией не более 0,6 нм/мм, спектральной областью 170 - 500 нм или спектрограф с обратной линейной дисперсией не более 0,6 нм/мм, спектральной областью, 170 - 500 нм и регистрацией на диодную матрицу (МАЭС).

Генератор дуги переменного тока до 15 А.

Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) с программным обеспечением - «Атом».

Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228 с пределами абсолютной допускаемой

погрешности взвешивания не более ± 3 мг.

Печь сопротивления.

Плита электрическая с закрытой спиралью.

Тигли, изготовленные из графита ос.ч. [1].

Электроды графитовые ос.ч. [2] диаметром 6 мм с кратером глубиной 1 – 3 мм и диаметром 4 мм.

Электроды графитовые ос.ч. [2] диаметром 6 мм, заточенные на полусферу или усеченный конус.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Кислота соляная ос.ч. по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Тигель и чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

Пинцет хирургический.

Ткань хлопчатобумажная по ГОСТ 29298.

Вата медицинская по ГОСТ 5556.

Образцы для градуировки (образцы серебра с ранее установленными значениями массовых долей элементов-примесей).

Стандартные образцы состава серебра ГСО 7817 (комплект СН), или другие, 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 1.

8.2 Отбор и подготовка проб

8.2.1 Отбор и подготовку проб к анализу осуществляют по 7.2

8.3 Подготовка оборудования к проведению измерений

Оборудование подготавливают к работе согласно инструкциям по эксплуатации. Рабочие режимы спектрометра приведены в таблице 6. Допускается использование других рабочих режимов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1.

Т а б л и ц а 6 – Рекомендуемые рабочие режимы спектрометра

Наименование параметра	Значение параметра
Дуга переменного тока:	
частота разрядов, Гц	100
фиксированное значение фазы поджига, град.	90
сила тока, А	5 – 6
Условия регистрации спектров:	
ширина щели, мм	0,010 – 0,015
экспозиция, с	25 – 60

8.4 Проведение измерений

8.4.1 Подготовленную к анализу навеску пробы или стандартного образца помещают в углубление нижнего графитового электрода. Противозлектродом служит графитовый электрод, заточенный на усеченный конус или полусферу.

Межэлектродный промежуток 1,5 – 2,5 мм устанавливают по промежуточной диафрагме высотой 5 мм, поддерживая постоянным в течение всей экспозиции. Между электродами зажигают дугу переменного тока.

8.4.2 Параметры многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров (МАЭС):

время единичной экспозиции – 250 мс;

накоплений в цикле – 120;

длительность цикла – 120;

полная экспозиция – 30 с.

Регистрация темнового тока проводится дважды перед началом работы и регулярно каждые 30 – 40 мин во время работы.

В качестве реперной линии используется линия углерода 247,85 нм либо линия серебра 330,57 нм.

8.4.3 Во время действия дугового разряда автоматически измеряется интенсивность аналитической линии каждого из определяемых элементов, линии сравнения и фона под максимумом пика на соответствующих длинах волн.

Для получения градуировочной зависимости проводят измерение интенсивности аналитических линий определяемых элементов, линии сравнения и фона для стандартных образцов (образцов для градуировки) состава серебра. Градуировочные графики строятся автоматически в соответствии с аналитической программой «Атом» в координатах $IgC - IgI$, где IgC – логарифм аттестованного значения определяемой примеси в стандартном образце, IgI – логарифм интенсивности аналитической линии с учетом линии сравнения либо фона.

8.4.4 В соответствии с аналитической программой, вычисление содержания элемента вычисляется автоматически с выводом информации на монитор. За результат анализа принимают среднее арифметическое из четырех результатов параллельных определений с регистрацией результата анализа на печатающем устройстве либо в специальном журнале при условии выполнения требований раздела 4.

8.4.5 Длины волн аналитических линий, рекомендуемые для выполнения анализа, приведены в таблице 3.

Допускается использование других аналитических линий и режимов работы и параметров МАЭС при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1.

Приложение А
(обязательное)Таблица значений $\lg(I_n/I_\Phi)$, соответствующих измеренным значениям $\Delta S/\gamma$

Таблица А.1 служит для перевода измеренных значений $\Delta S/\gamma$ и $\lg(I_n/I_\Phi)$. Таблица содержит результаты расчета в формуле

$$\lg I_n/I_\Phi = \lg(10^{\frac{\Delta S}{\gamma}} - 1), \quad (\text{A.1})$$

где ΔS – разность плотности почернений на фотопластинке;

γ – фактор контрастности.

Обозначим суммарную интенсивность линии вместе с фоном $I_{n+\Phi}$, интенсивность фона под максимумом линии в отсутствие линии I_Φ . Так как $I_{n+\Phi} = I_n + I_\Phi$, то отношение интенсивности линии I_n к интенсивности фона определяют по формуле

$$I_n/I_\Phi = I_{n+\Phi}/I_\Phi - 1. \quad (\text{A.2})$$

Если условия фотографирования спектра выбраны так, что почернения линии с фоном $S_{n+\Phi}$ и фона в отсутствие линии S_Φ лежат в нормальной области, то

$$\lg I_{n+\Phi}/I_\Phi = \Delta S/\gamma, \text{ где } \Delta S = S_{n+\Phi} - S_\Phi. \quad (\text{A.3})$$

Отсюда, пользуясь выражением $I_n/I_\Phi = I_{n+\Phi}/I_\Phi - 1$, получаем

$$\lg I_n/I_\Phi = \lg(I_{n+\Phi}/I_\Phi - 1) = \lg(10^{\frac{\Delta S}{\gamma}} - 1). \quad (\text{A.4})$$

Таблица А.1 охватывает наиболее важные для практики аналитической работы значения $\Delta S/\gamma$ от 0,05 до 1,90.

Таблица состоит из двух частей: части, охватывающей значения $\Delta S/\gamma$ от 0,05 до 0,99 и части, охватывающей значения $\Delta S/\gamma$ от 1,00 до 1,90.

В первой части таблицы, в первой графе представлены значения $\Delta S/\gamma$ с двумя знаками после запятой, цифры в головках других граф от 0 до 9 означают третий знак после запятой значения $\Delta S/\gamma$.

Например, $\Delta S/\gamma = 0,537$: находят в первой графе значение 0,53, и в графе с цифрой 7 определяют соответствующее значение логарифма $\lg I_n/I_\Phi = 0,388$.

Вторая часть таблицы построена аналогичным образом с той разницей, что в первой графе приводятся значения $\Delta S/\gamma$ с одним знаком после запятой, а цифры в головках других граф обозначают второй после запятой знак значения $\Delta S/\gamma$.

Например, $\Delta S/\gamma = 1,36$ в первой графе находят значение 1,3, в графе с цифрой 6 находят значение логарифма $\lg I_n/I_\Phi = 1,341$.

Для значений $\Delta S/\gamma$, меньших, чем 0,301, значение $\lg I_n/I_\Phi$ отрицательное – знак минус над характеристикой ($\pm 1\dots$).

Так как $\lg I_{n+\Phi}/I_\Phi = \Delta S/\gamma$, то таблица может быть применена также и для нахождения значения $\lg I_{n+\Phi}/I_\Phi$ соответствующего значениям $\lg I_n/I_\Phi$ при любом способе измерения.

Если фактор контрастности γ не измеряют, то вместо значений $\Delta S/\gamma$ в таблице применяют значения ΔS , при этом используют настоящую таблицу аналогичным образом. Если измеренное значение $\Delta S = 0,674$, то в первой графе находят значение 0,67 и в графе с цифрой 4 определяют значение логарифма 0,571.

Следует отметить, что найденное таким образом значение 0,571 представляет собой не $\lg I_n/I_\Phi$,

а $\lg(10^{\frac{\Delta S}{\gamma}} - 1)$. На точности анализа по методу «трех эталонов» это обстоятельство практически не отражается.

Т а б л и ц а А.1 – Значения $\lg(I_n/I_\Phi)$, соответствующие измеренным значениям $\Delta S/\gamma$

$\Delta S/\gamma$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,05	1,086	1,096	1,104	1,113	1,122	1,130	1,139	1,147	1,155	1,163
0,06	1,171	1,178	1,186	1,193	1,201	1,208	1,215	1,222	1,229	1,236
0,07	1,243	1,249	1,256	1,263	1,269	1,275	1,282	1,288	1,294	1,300
0,08	1,306	1,312	1,318	1,323	1,329	1,335	1,340	1,346	1,351	1,357
0,09	1,362	1,368	1,373	1,378	1,383	1,388	1,393	1,398	1,403	1,408
0,10	1,413	1,418	1,423	1,428	1,432	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455

Продолжение таблицы А.1

$\Delta S/y$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,11	1,460	1,464	1,469	1,473	1,477	1,482	1,486	1,490	1,494	1,499
0,12	1,503	1,507	1,511	1,515	1,519	1,523	1,527	1,531	1,535	1,539
0,13	1,543	1,547	1,550	1,554	1,558	1,562	1,566	1,569	1,573	1,577
0,14	1,580	1,584	1,587	1,591	1,595	1,598	1,602	1,605	1,609	1,612
0,15	1,616	1,619	1,622	1,626	1,629	1,632	1,636	1,639	1,642	1,646
0,16	1,649	1,652	1,655	1,658	1,662	1,665	1,668	1,671	1,674	1,677
0,17	1,680	1,684	1,687	1,690	1,693	1,696	1,699	1,702	1,705	1,708
0,18	1,711	1,714	1,716	1,719	1,722	1,725	1,728	1,731	1,734	1,737
0,19	1,739	1,742	1,745	1,748	1,751	1,753	1,756	1,759	1,762	1,764
0,20	1,767	1,770	1,772	1,775	1,778	1,780	1,783	1,786	1,788	1,791
0,21	1,794	1,796	1,799	1,801	1,804	1,807	1,809	1,812	1,814	1,817
0,22	1,819	1,822	1,824	1,827	1,829	1,832	1,834	1,837	1,839	1,842
0,23	1,844	1,846	1,849	1,851	1,854	1,856	1,858	1,861	1,863	1,866
0,24	1,868	1,870	1,873	1,875	1,877	1,880	1,882	1,884	1,887	1,889
0,25	1,891	1,893	1,896	1,898	1,900	1,902	1,905	1,907	1,909	1,911
0,26	1,914	1,916	1,918	1,920	1,922	1,925	1,927	1,929	1,931	1,933
0,27	1,936	1,938	1,940	1,942	1,944	1,946	1,948	1,951	1,953	1,955
0,28	1,957	1,959	1,961	1,963	1,965	1,967	1,969	1,971	1,974	1,976
0,29	1,978	1,980	1,982	1,984	1,986	1,988	1,990	1,992	1,994	1,996
0,30	1,998	0,000	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012	0,014	0,016
0,31	0,018	0,020	0,022	0,024	0,026	0,028	0,029	0,031	0,033	0,035
0,32	0,037	0,039	0,041	0,043	0,045	0,047	0,049	0,050	0,052	0,054
0,33	0,056	0,058	0,060	0,062	0,064	0,065	0,067	0,069	0,071	0,073
0,34	0,075	0,077	0,078	0,080	0,082	0,084	0,086	0,088	0,089	0,091
0,35	0,093	0,095	0,097	0,098	0,100	0,102	0,104	0,106	0,107	0,109
0,36	0,111	0,113	0,114	0,116	0,118	0,120	0,121	0,123	0,125	0,127
0,37	0,128	0,130	0,132	0,134	0,135	0,137	0,139	0,141	0,142	0,144
0,38	0,146	0,147	0,149	0,151	0,153	0,154	0,156	0,158	0,159	0,161
0,39	0,163	0,164	0,166	0,168	0,170	0,171	0,173	0,175	0,176	0,178
0,40	0,180	0,181	0,183	0,184	0,186	0,188	0,189	0,191	0,193	0,194
0,41	0,196	0,198	0,199	0,201	0,203	0,204	0,206	0,207	0,209	0,211
0,42	0,212	0,214	0,215	0,217	0,219	0,220	0,222	0,224	0,225	0,227
0,43	0,228	0,230	0,231	0,233	0,235	0,236	0,238	0,239	0,241	0,243
0,44	0,244	0,246	0,247	0,249	0,250	0,252	0,253	0,255	0,257	0,258
0,45	0,260	0,261	0,263	0,264	0,266	0,267	0,269	0,270	0,272	0,274
0,46	0,275	0,277	0,278	0,280	0,281	0,283	0,284	0,286	0,287	0,289
0,47	0,290	0,292	0,293	0,295	0,296	0,298	0,299	0,301	0,302	0,304
0,48	0,305	0,307	0,308	0,310	0,311	0,313	0,314	0,316	0,317	0,319
0,49	0,320	0,322	0,323	0,325	0,326	0,328	0,329	0,331	0,332	0,333
0,50	0,335	0,336	0,338	0,339	0,341	0,342	0,344	0,345	0,347	0,348
0,51	0,349	0,351	0,352	0,354	0,355	0,357	0,358	0,360	0,361	0,362
0,52	0,364	0,365	0,367	0,368	0,370	0,371	0,372	0,374	0,375	0,377
0,53	0,378	0,380	0,381	0,382	0,384	0,385	0,387	0,388	0,389	0,391

$\Delta S/\gamma$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,54	0,392	0,394	0,395	0,396	0,398	0,399	0,401	0,402	0,403	0,405
0,55	0,406	0,408	0,409	0,410	0,412	0,413	0,415	0,416	0,417	0,419
0,56	0,420	0,421	0,423	0,424	0,426	0,427	0,428	0,430	0,431	0,432
0,57	0,434	0,435	0,437	0,438	0,439	0,441	0,442	0,443	0,445	0,446
0,58	0,447	0,449	0,450	0,452	0,453	0,454	0,456	0,457	0,458	0,460
0,59	0,461	0,462	0,464	0,465	0,466	0,468	0,469	0,470	0,472	0,473
0,60	0,474	0,476	0,477	0,478	0,480	0,481	0,482	0,484	0,485	0,486
0,61	0,488	0,489	0,490	0,492	0,493	0,494	0,496	0,497	0,498	0,500
0,62	0,501	0,502	0,504	0,505	0,506	0,507	0,509	0,510	0,511	0,513
0,63	0,514	0,515	0,517	0,518	0,519	0,521	0,522	0,523	0,524	0,526
0,64	0,527	0,528	0,530	0,531	0,532	0,533	0,535	0,536	0,537	0,539
0,65	0,540	0,541	0,543	0,544	0,545	0,546	0,548	0,549	0,550	0,551
0,66	0,553	0,554	0,555	0,557	0,558	0,559	0,560	0,562	0,563	0,564
0,67	0,56	0,567	0,568	0,569	0,571	0,572	0,573	0,574	0,576	0,577
0,68	0,578	0,579	0,581	0,582	0,583	0,585	0,586	0,587	0,588	0,590
0,69	0,591	0,592	0,593	0,595	0,596	0,597	0,598	0,600	0,601	0,602
0,70	0,603	0,605	0,606	0,607	0,608	0,610	0,611	0,612	0,613	0,615
0,71	0,616	0,617	0,618	0,620	0,621	0,622	0,623	0,624	0,626	0,627
0,72	0,628	0,629	0,631	0,632	0,633	0,634	0,636	0,637	0,638	0,639
0,73	0,641	0,642	0,643	0,644	0,645	0,647	0,648	0,649	0,650	0,652
0,74	0,653	0,654	0,655	0,656	0,658	0,659	0,660	0,661	0,663	0,664
0,75	0,665	0,666	0,667	0,669	0,670	0,671	0,672	0,673	0,675	0,676
0,76	0,677	0,678	0,680	0,681	0,682	0,683	0,684	0,686	0,687	0,688
0,77	0,689	0,690	0,692	0,693	0,694	0,695	0,696	0,698	0,699	0,700
0,78	0,701	0,702	0,704	0,705	0,706	0,707	0,708	0,710	0,711	0,712
0,79	0,713	0,714	0,716	0,717	0,718	0,719	0,720	0,721	0,723	0,724
0,80	0,725	0,726	0,727	0,729	0,730	0,731	0,732	0,733	0,735	0,736
0,81	0,737	0,738	0,739	0,740	0,742	0,743	0,744	0,745	0,746	0,748
0,82	0,749	0,750	0,751	0,752	0,753	0,755	0,756	0,757	0,758	0,759
0,83	0,760	0,762	0,763	0,764	0,765	0,766	0,768	0,769	0,770	0,771
0,84	0,772	0,773	0,775	0,776	0,777	0,778	0,779	0,780	0,782	0,783
0,85	0,784	0,785	0,786	0,787	0,789	0,790	0,791	0,792	0,793	0,794
0,86	0,795	0,797	0,798	0,799	0,800	0,801	0,802	0,804	0,805	0,806
0,87	0,807	0,808	0,809	0,811	0,812	0,813	0,814	0,815	0,816	0,817
0,88	0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,824	0,826	0,827	0,828	0,829
0,89	0,830	0,831	0,832	0,834	0,835	0,836	0,837	0,838	0,839	0,840
0,90	0,842	0,843	0,844	0,845	0,846	0,847	0,848	0,850	0,851	0,852
0,91	0,853	0,854	0,855	0,856	0,858	0,859	0,860	0,861	0,862	0,863
0,92	0,864	0,866	0,867	0,868	0,869	0,870	0,871	0,872	0,873	0,875
0,93	0,876	0,877	0,878	0,879	0,880	0,881	0,883	0,884	0,885	0,886
0,94	0,887	0,888	0,889	0,890	0,892	0,893	0,894	0,895	0,896	0,897
0,95	0,898	0,899	0,901	0,902	0,903	0,904	0,905	0,906	0,907	0,908
0,96	0,910	0,911	0,912	0,913	0,914	0,915	0,916	0,917	0,919	0,920
0,97	0,921	0,922	0,923	0,924	0,925	0,926	0,927	0,929	0,930	0,931
0,98	0,932	0,933	0,934	0,935	0,936	0,938	0,939	0,940	0,941	0,942
0,99	0,943	0,944	0,945	0,946	0,948	0,949	0,950	0,951	0,952	0,953
1,0	0,954	0,955	0,956	0,957	0,958	0,959	0,960	0,961	0,962	0,963
1,1	1,064	1,075	1,086	1,097	1,107	1,118	1,129	1,140	1,150	1,161
1,2	1,172	1,182	1,193	1,204	1,214	1,225	1,235	1,246	1,257	1,267
1,3	1,278	1,288	1,299	1,309	1,320	1,330	1,341	1,351	1,362	1,372
1,4	1,382	1,393	1,403	1,414	1,424	1,434	1,445	1,455	1,465	1,476
1,5	1,486	1,496	1,507	1,517	1,527	1,538	1,548	1,558	1,568	1,579
1,6	1,589	1,599	1,609	1,620	1,630	1,640	1,650	1,661	1,671	1,681
1,7	1,691	1,701	1,712	1,722	1,732	1,742	1,752	1,763	1,773	1,783
1,8	1,793	1,803	1,813	1,824	1,834	1,844	1,854	1,864	1,874	1,884
1,9	1,894	1,905	1,915	1,925	1,935	1,945	1,955	1,965	1,975	1,986

Библиография

- | | |
|--|---|
| [1] Технические условия
ТУ 16-538-240-84 | Графит для эмиссионного спектрального анализа. Технические условия |
| [2] Технические условия
ТУ 3497-001-51046676-01 | Графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа. |
| [3] Технические условия
ТУ 6-43-00205133-54-95 | Фотопластинки фотографические спектрографические. Технические условия |

Ключевые слова: серебро, методы (спектрографический и спектрометрический) атомно-эмиссионного анализа, примеси, дуга переменного тока, стандартные образцы состава, образцы для градуировки, правильность метода анализа, прецизионность метода анализа, абсолютная погрешность, предел повторяемости, предел промежуточной прецизионности, предел воспроизводимости, контроль точности результатов анализа

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60х84 1/8.

Усл. печ. л. 1,86. Тираж 31 экз. Зак. 486.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru