

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ НАЦИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НА МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Л.П. Житенко, доцент, Е.Г. Хомутова, доцент, О.И. Останина, ассистент
кафедра Стандартизации и сертификации, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: khomutova@mail.ru

Приведен обзор действующих национальных стандартов на методы анализа благородных металлов и их сплавов, многие из которых устарели не только по форме и содержанию, но и по существу используемых методик анализа. Рассмотрены проблемы и предложены пути разработки новых национальных стандартов.

A review of the currently effective Russian national standards for methods of platinum metal and alloy analysis has been made, many of the standards being obsolete as for their content and the analytical procedures used. Some problems of the development of the new national standards have been described and the way of problem solving has been suggested.

Ключевые слова: национальные стандарты, благородные металлы, сплавы, методы анализа.
Key words: national standards, precious metals and alloy, methods of analysis.

Многие из действующих в настоящее время межгосударственных стандартов (ГОСТ) на методы анализа благородных металлов (БМ) и их сплавов разработаны еще в бывшем СССР, в 70–80-х годах прошлого века и не отвечают требованиям современного производства и современных нормативных документов. В них отсутствуют необходимые показатели точности и иная информация, которая в настоящее время используется при практической реализации методик. Заводские лаборатории пользуются сейчас, как правило, собственными аттестованными методиками, разработанными на современном аналитическом оборудовании. Разработка новых национальных стандартов (ГОСТ Р) на методы анализа БМ и их сплавов по-прежнему остается актуальной задачей.

В последние годы начата работа по созданию новых национальных стандартов на методы анализа аффинированных БМ. Заметим, что в отрасли, производящей БМ, и в нормативной документации принято название «драгоценные металлы». Уже введены в действие 4 стандарта на методы анализа платины [1–4] и стандарт «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа» [5], подготовлены к опубликованию стандарты «Золото. Методы анализа» и «Палладий. Методы анализа». Разрабатываются стандарты на методы анализа аффинированного серебра. Что касается обновления стандартов на методы анализа сплавов БМ, то в этом направлении работы пока не ведутся, хотя многие из этих стандартов устарели по форме, содержанию и по существу используемых методик анализа. Необходимо подчеркнуть, что проблема разработки новых национальных стандартов обсуждалась на секции аналитики XVIII Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов [6].

Краткая характеристика действующих межгосударственных стандартов (ГОСТ) на методы

анализа сплавов БМ приведена в табл. 1. Это, в основном, классические химические методы анализа: пробирная плавка, гравиметрия, титриметрия, потенциметрическое титрование. Из табл. 1 видно, что в действующих стандартах отсутствуют современные спектральные методы определения больших содержаний БМ в сплавах. Отчасти тому есть объективные причины, связанные, прежде всего, с повышенными требованиями по точности к стандартизованным методам определения БМ. Инструментальные методы анализа пока не позволяют добиться такой точности результатов, которая достигается так называемыми «классическими» методами. Пока самыми точными остаются пробирная плавка для золотых сплавов и потенциметрическое титрование для серебряных сплавов. По-видимому, указанные методы будут представлены и в новых национальных стандартах на методы анализа сплавов золота и серебра.

Несколько иная картина наблюдается для международных стандартов на методы анализа сплавов БМ (табл. 2). Если золото и серебро в сплавах также анализируют методами пробирной плавки и потенциметрического титрования, соответственно, то для анализа платиновых и палладиевых ювелирных сплавов, кроме гравиметрического метода, установлен также метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП). При использовании внутреннего стандарта этот метод дает достаточно высокую точность, сравнимую с точностью гравиметрических методов. Этот же метод предложен в стандартах ИСО для определения Au, Ag, Pt, Pd в сплавах, содержащих 99.9% одного из этих металлов.

При разработке новых национальных стандартов на методы анализа БМ и их сплавов необходимо иметь в виду два серьезных обстоятельства, которые усложняют работы по модернизации стандартов:

1. Большое число действующих стандартов.

Таблица 1. Действующие межгосударственные стандарты на методы анализа сплавов благородных металлов.*

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и интервал содержаний, масс. доля, %
1	2	3	4
ГОСТ 1277-75	Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. (Раздел 3. Методы анализа)	Гравиметрический. Осаждение AgCl.	Ag 55 – 65
ГОСТ 3193-74	Сетки катализаторные из платиновых сплавов. Технические условия. Приложение 2. Методика анализа платино-палладиево-родиевого сплава.	Рентгенофлуоресцентный с образцом сравнения	Pd 3.0 – 5.0 Rh 2.5 – 4.5
ГОСТ 12550.1-82	Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Pd 50 – 92
ГОСТ 12551.1-82	Сплавы платино-медные. Методы определения меди	1. Спектрофотометрический. (комплексный аммиакат Cu) 2. Атомно-абсорбционный в пламени	Cu 2.0 – 3.0 8.0 – 9.0
ГОСТ 12552.1-82	Сплавы платино-никелевые. Метод определения никеля	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Ni 4.0 – 30
ГОСТ 12553.1-82	Сплавы платино-палладиевые. Метод определения палладия	Титриметрический визуальный. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Pd 10.0 – 40
ГОСТ 12554.1-82	Сплавы платино-рутениевые. Метод определения рутения	Спектрофотометрический (комплекс Ru с тиомочевинной)	Ru до 12
ГОСТ 12555.1-82	Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 30.0 – 97.0
ГОСТ 12556.1-82	Сплавы платино-родиевые. Метод определения родия	Спектрофотометрический (хлоридные комплексы Rh).	Rh 4.5 – 40.5
ГОСТ 12558.1-82	Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI	Ag 15 – 85
ГОСТ 12559.1-82	Сплавы платино-иридиевые. Метод определения иридия	Потенциометрическое титрование раствором гидрохинона	Ir 4 – 32
ГОСТ 12560.1-82	Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра	Co – титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag – потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI	Co 4.5 – 5.5 Ag 35.4 – 35.6
ГОСТ 12561.1-82	Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра	Cu – титриметрический визуальный (с трилоном Б); Ag – потенциометрическое титрование раствором KI в аммиачной среде	Cu 3.5 – 4.5 Ag 35.4 – 36.6
ГОСТ 12562.1-82	Сплавы золото-платиновые. Метод определения золота	Кулонометрическое титрование Au(III) электрогенерированным железом(II).	Au 89.6 – 99.9
ГОСТ 12563.1-82	Сплавы золото-палладиевые. Метод определения золота	Гравиметрический. Осаждение Au нитритом натрия.	Au 50,0 – 90.0
ГОСТ 12564.1-82	Сплавы золото-палладиево-платиновые. Метод определения золота, палладия, платины	Гравиметрический. Последовательное осаждение Au – нитритом, Pd – диметилглиоксимом, Pt – цинком.	Au 59.0 – 61.0 Pd 29.0 – 31.0 Pt 9.0 – 11.0
ГОСТ 16321.1-70	Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра.	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 49.5 – 97.3

* Интервал содержаний в графе 4 здесь и далее указан, как в соответствующих ГОСТ'ах.

1	2	3	4
ГОСТ 16882.1–71	Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 10.0 – 72.0
ГОСТ 16883.1–71	Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl.	Ag 8.0 – 71
ГОСТ 17234–71 ГОСТ 17235–71 ГОСТ 26469–85	Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра Проволока из палладиево-вольфрамового сплава. Приложение 1. Метод химического анализа палладиево-вольфрамового сплава.	Купелирование (пробирная плавка со свинцом и серебром) Титриметрический визуальный метод определения палладия. Обратное титрование избытка трилона Б ацетатом цинка.	Au 33.0 – 99.3 Ag 0.3 – 42.0 Pd 80.0 – 82.0

Таблица 2. Международные стандарты на методы анализа сплавов БМ.

№ стандарта	Название	Метод анализа	Определяемый элемент и его масс. доля, %
1	2	3	4
ISO 11426	Определение золота в золотых ювелирных сплавах. – Метод купелирования (пробирная плавка).	Купелирование (пробирная плавка со свинцом и серебром)	Au 33.3 – 93.0
ISO 11427	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах.– Волуметрический (потенциометрический) метод с использованием бромида калия.	Потенциометрическое титрование Ag раствором KBr	Ag 80.0 – 92.5
ISO 11210	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Гравиметрический метод после осаждения гексахлороплатината аммония.	Гравиметрический. Осадитель – NH ₄ Cl. Доопределение платины в маточном растворе каким-либо методом атомной спектроскопии и введение поправки в результат.	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11489	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Гравиметрическое определение восстановлением хлоридом ртути(I).	Гравиметрический. Осадитель – Hg ₂ Cl ₂ .	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11490	Определение палладия в палладиевых ювелирных сплавах. – Гравиметрическое определение с диметилглиоксимом.	Гравиметрический. Осадитель – диметилглиоксим.	Pd 50.0 – 95.0
ISO 11494	Определение платины в платиновых ювелирных сплавах. – Спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой и использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Добавление иттрия в качестве внутреннего стандарта к раствору пробы.	Pt 85.0 – 95.0
ISO 11495	Определение палладия в палладиевых ювелирных сплавах. – Спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой и использованием иттрия в качестве внутреннего стандарта.	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Добавление иттрия в качестве внутреннего стандарта к раствору пробы.	Pd 50.0 – 95.0
ISO 13756	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах.– Волуметрический (потенциометрический) метод с использованием хлорида натрия или хлорида калия	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl или KCl	Ag 80.0 – 92.5
ISO 15093	Определение драгоценных металлов в ювелирных сплавах золота, платины, палладия 999 пробы. – Определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Определение массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей.	Au, Pt или Pd – 99.9

Продолжение табл. 1.

1	2	3	4
ISO 15096	Определение серебра в ювелирных сплавах серебра 999 пробы. – Определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой. Определенные массовой доли основного металла по разности 100% и суммы массовых долей нормируемых примесей.	Ag – 99.9

Разработать такое количество новых национальных стандартов в приемлемые сроки при отсутствии серьезного финансирования нереально.

2. Необходимость проведения межлабораторного эксперимента. В соответствии с ГОСТ Р 5725–1–2002 [7] методика, выбранная для проекта стандарта, должна обязательно пройти межлабораторную проверку. Число лабораторий следует определять по процедуре, приведенной в указанном стандарте. Обычно это 5 – 10 лабораторий. Межлабораторный эксперимент необходим для оценки показателей точности (правильности и прецизионности) методики анализа. Это достаточно длительная и дорогостоящая процедура, которая требует финансирования.

Первую проблему отчасти можно решить путем сокращения количества стандартов. Предлагается объединить однотипные стандарты в один документ. Так, имеется 5 стандартов на методы определения серебра в различных сплавах, в которых используется одна и та же методика (табл. 1). Имеет смысл объединить методики анализа этих сплавов в один документ. Аналогичная ситуация имеет место для сплавов палладия и для других материалов. При этом нет необходимости разрабатывать стандарты для определения всех компонентов сплава. Важно иметь стандартизованные методики только для ценных компонентов, в данном случае, для БМ. Недрагоценные компоненты сплавов лаборатории могли бы определять по своим аттестованным методикам. Таким образом, если применить предложенный подход, то необходимо разработать минимум 7 новых национальных стандартов для методов определения БМ в сплавах, например: Au – пробирная плавка, Ag – потенциометрическое титрование, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir – АЭС–ИСП для каждого металла.

Для решения второй проблемы можно использовать процедуру, которая была успешно применена при разработке стандартов на методы анализа аффинированных металлов и оказалась весьма плодотворной [6]:

- за основу проекта стандарта берется методика анализа, аттестованная на одном из ведущих предприятий отрасли (предприятие безвозмездно предоставляет аттестованную методику разработчикам проекта);

- показатели точности методики оцениваются без проведения межлабораторного эксперимента (экспертная оценка с использованием коэффициента, учитывающего условия проведения эксперимента, согласно рекомендациям РМГ 61–2003 [8]);

- разработанный проект стандарта обязательно обсуждается со всеми заинтересованными специалистами и не направляется в соответствующий Технический комитет Ростехрегулирования без полного одобрения ведущими лабораториями отрасли. Это условие особенно важно выполнить при отсутствии межлабораторного эксперимента.

По оценке специалистов аффинажных предприятий России, производящих сплавы БМ, предложенный путь модернизации стандартов на методы анализа является в настоящее время наиболее экономичным, быстрым, доступным и, при этом, неформальным [9].

ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ Р 52518-2006. Платина. Метод определения потери массы при прокаливании. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 10 с.
2. ГОСТ Р 52519-2006. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 9 с.
3. ГОСТ Р 52520-2006. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. – Введ. 2006-07-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 9 с.
4. ГОСТ Р 52521-2006. Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра. – Введ. 2006-07-01 – М. : Стандартинформ, 2007. – 10 с.
5. ГОСТ Р 52599-2006. Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа. – Введ. 2008-01-01. – М. : Стандартинформ, 2007. – 8 с.
6. Хомутова, Е.Г. Новые национальные стандарты на методы анализа благородных металлов / Е. Г. Хомутова, Л. П. Житенко, Ю. А. Карпов // XVIII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ч. 2. : тез. докл. конф., М., Россия, 9 – 13 окт. 2006. – М., 2006. – С. 19–21.
7. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. – Введ. 2002-04-23. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 31 с.
8. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Взамен МИ 2336-2002 ; введ. 2005-01.01. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 45 с.
9. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях. (Обзор) / Л. П. Житенко [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – № 8. – С. 4–14.