
ГОХРАН РОССИИ

УТВЕРЖДАЮ



Руководитель
Гохрана России
В.Б. Рыбкин

В.Б. Рыбкин

2011 г.

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ШЛИХОВОМ ЗОЛОТЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

СТО 45866412-14-2010

Государственное учреждение по формированию государственного фонда драгоценных металлов и драгоценных камней российской федерации, хранению, отпуску и использованию драгоценных металлов и драгоценных камней (ГОХРАН РОССИИ) при Министерстве финансов Российской Федерации

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом «О техническом регулировании (ст. ст. 11,12 и 13)» № 184-ФЗ от 27 декабря 2002г.

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Гохраном России при Министерстве финансов Российской Федерации.

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Распоряжением Руководителя Гохрана России от 03.02.2011 № 10-Р

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Федерального закона «О драгоценных металлах и драгоценных камнях» (№ 41-ФЗ от 26 марта 1998 г) и Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» (№ 102-ФЗ от 26 июня 2008 г.).

5 ВВЕДЕН с 07 февраля 2011 г.

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Гохрана России.

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Сущность метода	1
3 Термины и определения.....	1
4 Точность (правильность и прецизионность) метода.....	3
4.1 Показатели точности метода (массовая доля, %):.....	3
4.2 Правильность.....	5
4.3 Прецизионность	5
5 Требования	5
5.1 Общие требования, требования безопасности и экологические требования	5
5.2 Требования к квалификации исполнителей	5
6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.	6
7 Отбор и подготовка проб	6
8 Подготовка оборудования к проведению измерений	8
9 Проведение измерений.....	8
10 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа.....	8
11 Контроль точности результатов анализа.....	9
11.1 Контроль промежуточной прецизионности.....	9
11.2 Контроль правильности.....	9
12 Расчет содержания золота и серебра в партии	10
13 Оформление результатов анализа.....	11

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на шлиховое золото и устанавливает рентгенофлуоресцентный метод определения золота и серебра.

2 Сущность метода

Метод основан на возбуждении атомов пробы первичным рентгеновским излучением от рентгеновской трубки, разложении в спектр и регистрации флуоресцентного рентгеновского излучения. Аналитическим сигналом в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) является измеренная в относительных единицах интенсивность линии вторичного рентгеновского спектра. Расчет состава шлихового золота проводится методом фундаментальных параметров. Метод позволяет определять массовую долю металла от 1 до 99 %. В настоящей методике оценены показатели точности для массовых долей золота от 65% до 98%, серебра от 1% до 16%.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 50724.3-94, РМГ-61-2003, ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, ГОСТ 8.563-2009, ГОСТ Р 52793- 2007.

Результат анализа - среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа.

Показатель точности измерений - установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений.

Точность - степень близости результата анализа к истинному (или в его отсутствие принятому опорному) значению.

Правильность - степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов анализа, к истинному [или в его отсутствие принятому опорному] значению.

Прецизионность - степень близости друг к другу результатов анализа, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Повторяемость - прецизионность в условиях повторяемости.

Условия повторяемости - условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений).

Внутрилабораторная прецизионность - прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

Среднее квадратическое (стандартное) отклонение повторяемости - среднее квадратическое отклонение результатов анализа, полученных по методике в условиях повторяемости.

Предел повторяемости - допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости.

Систематическая погрешность методики анализа - разность между математическим ожиданием результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным [или в его отсутствие принятым опорным] значением измеряемой характеристики.

Погрешность результата анализа (результата единичного анализа) - отклонение результата анализа (результата единичного анализа), полученного по аттестованной методике, от истинного (или в его отсутствие принятого опорного) значения.

Шлиховое золото - неочищенное золото, полученное при гравитационном обогащении песков россыпных руд и/или руд коренных месторождений золота, преимущественно в виде зерен самородного драгоценного металла различной крупности .

Размер частицы (куска) (при ситовом анализе) - размер, выраженный размером наименьшего отверстия сита, через которое проходят частицы (куски), и размером наибольшего отверстия сита, на котором частицы (куски) остаются.

Максимальный размер частиц (кусков) - линейная мера размера частиц (куска), выраженная размером квадратного отверстия сита или шаблона с одним квадратным отверстием, через которое проходят 100% массы.

Фракция - часть пробы для испытания, отделенная спаренными ситами с размером отверстий $X_{мм}$ и $Y_{мм}$, где X больше Y , или одним ситом с размером отверстий $X_{мм}$ (или $Y_{мм}$). Часть, отделенная спаренными ситами, обозначается минус $X_{мм}$, и плюс $Y_{мм}$, а отделенная одним ситом, обозначается плюс $X_{мм}$ или минус $X_{мм}$ (плюс $Y_{мм}$ или минус $Y_{мм}$).

Надрешетный продукт - часть пробы для испытания, оставшаяся на сите с размером отверстий $X_{мм}$; обозначается плюс $X_{мм}$.

Подрешетный продукт - часть пробы для испытания, прошедшая через сито с размером отверстий $Y_{мм}$; обозначается минус $Y_{мм}$.

Гранулометрический состав - количественное распределение частиц пробы в зависимости от их размера, выражается в процентах массы, прошедшей или оставшейся на выбранных ситах, по отношению ко всей массе пробы.

Просеивание- процесс разделения по размерам частиц при помощи одного или нескольких сит.

Просеивание ручное - процесс, при котором сито (сита) поддерживается (ются) или встряхивается (ются) вручную.

Просеивание ручное вспомогательное - процесс, при котором сито (сита) поддерживается (ются) механически, но встряхивается (ются) вручную.

Просеивание механическое - процесс, при котором сито(сита) поддерживается (ются) и встряхивается (ются) механически.

4 Точность (правильность и прецизионность) метода

4.1 Показатели точности метода (массовая доля, %):

Показатели точности метода: границы интервала, в котором с вероятностью $P=0,95$ находится абсолютная погрешность результатов анализа (приписанная погрешность) $\pm\Delta$, стандартные отклонения повторяемости S_r , и промежуточной прецизионности $S_{(TO)}$, значения предела промежуточной прецизионности $I(TO)$ и предела повторяемости g приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Показатели точности метода определения золота

Показатель точности	Обозначение	Значение показателя точности, массовая доля, %
Абсолютная погрешность результатов анализа (приписанная погрешность; границы интервала, в котором погрешность измерений находится с вероятностью $P=0,95$)	$\pm\Delta$	$\pm 2,0$
Стандартное отклонение повторяемости	S_r	4,3
Стандартное отклонение промежуточной прецизионности	$S_{I(TO)}$	0,85
Предел повторяемости	r_{10}	19
	r_{20}	22
Предел промежуточной прецизионности	$I(TO)$	2,4

Таблица 2- Показатели точности метода определения серебра

Показатель точности	Обозначение	Значение показателя точности, массовая доля, %			
		Диапазоны содержаний серебра			
		1,0-2,0	2,1-4,0	4,1-8,0	8,1-16,0
Абсолютная погрешность результатов анализа (приписанная погрешность; границы интервала, в котором погрешность измерений находится с вероятностью $P=0,95$)	$\pm\Delta$	0,4	1,9	1,1	0,7
Стандартное отклонение повторяемости	S_r	0,3	0,6	1,1	1,4
Стандартное отклонение промежуточной прецизионности	$S_{I(TO)}$	0,2	1,0	0,6	0,4
Предел повторяемости	r_{10}	1,8	2,9	5,5	7,1
	r_{20}	2,0	3,2	6,0	7,8
Предел промежуточной прецизионности	$I(TO)$	0,6	2,7	1,6	1,0

4.2 Правильность

Для оценки систематической погрешности данного метода определения золота и серебра в шлиховом золоте использовали результаты определений золота и серебра, полученные с помощью других методов: метода потенциометрического титрования и метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Систематическая погрешность метода при уровне значимости $\alpha = 5\%$ незначима по ГОСТ Р ИСО 5725-4.

4.3 Прецизионность

4.3.1 Разность результатов двух 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 предел повторяемости $r(10)$ по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном использовании метода.

4.3.2 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 предела промежуточной прецизионности $I(TO)$ по ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании метода.

5 Требования

5.1 Общие требования, требования безопасности и экологические требования

При выполнении анализов необходимо соблюдать общие требования, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и обеспечению экологической безопасности – по ГОСТ Р 52599-2006 «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа», а также соблюдать инструкции по охране труда, утвержденные в Гохране России в установленном порядке.

5.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, освоившие методику, выполняющие анализ с требуемой точностью, обученные безопасным приемам работы и допущенные к самостоятельной работе на используемом оборудовании.

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

- Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор Призма M(Au) или рентгенофлуоресцентный анализатор Innov-X Systems
- Весы лабораторные по ГОСТ 53328- 2008 с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более $\pm 0,0002$ г.
- Сушильный шкаф ШС-14/2,5 (Рабочий диапазон температур, °С: 50-250)
- Плита электрическая с закрытой спиралью
- Комплект сит 7 штук (№ 11; 9; 7; 5; 3; 2; 0,5) по ГОСТ 2715-75, ГОСТ 3306-88
- Ручной гидравлический пресс GRASEBY SPECAC P/N 15011, обеспечивающий усилие 15 тонн
- Стаканы химические термостойкие вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82
- Воронки химические диаметром 5, 11 и 50 см³ по ГОСТ 25336-82
- Металлическая чашка для взвешивания
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
- Кислота соляная «х.ч» по ГОСТ 3118-77
- Спирт технический этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300-87

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 1 и 2.

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Шлиховое золото поступает на анализ в виде твердого сыпучего материала, содержащего шлиховины различной формы и размера. Возможно наличие самородков и пустой породы.

7.2 Взвешивают поступившую партию шлихового золота на весах с точностью 0,01г.

7.3 Разделение шлихового золота на фракции

7.3.1 Из поступившей партии шлихового золота вручную отбирают самородки, линейные размеры которых более 10 мм. Взвешивают и передают на анализ по методике анализа самородков.

7.4 Оставшееся шлиховое золото разделяют на фракции при помощи набора сит.

7.4.1 Сухие и чистые сита (№№ 11; 9; 7; 5; 3; 2; 0,5) укладывают на поддон по возрастающему размеру отверстий, начиная с сита № 0,5.

7.4.2 На верхнее сито высыпают шлиховое золото, в таком количестве, чтобы оно заполнило не более 75 % поверхности верхнего сита. Закрывают крышку.

7.4.3 Приготовленный набор сит с пробой помещают в установку для просеивания. Включают установку. Просеивание продолжают в течение 10 минут.

7.4.4 Добавляют на верхнее сито новую порцию шлихового золота и повторяют процесс просеивания. Таким образом разделяют на фракции все количество поступившего шлихового золота.

Примечание. Если в процессе просеивания, какое-либо сито заполняется более чем на 75%, шлиховое золото с этого сита пересыпают в чашку для взвешивания данного надрешетного продукта.

7.4.5 После просеивания надрешетный продукт с каждого сита и подрешетный продукт последнего сита (фракцию на поддоне) собирают, начиная с сита наибольшими размерами отверстий. Для этого содержимое на каждом сите осторожно стряхивают на одну сторону и пересыпают в предварительно взвешенную чашку для взвешивания данного надрешетного продукта, слегка ударяя по обечайке сита. Порошок, прилипший к сетке или обечайке сита, счищают осторожно мягкой кисточкой или щеткой в подрешетный продукт.

7.4.6 Взвешивают каждую фракцию порошка с точностью 0,01 г.

Примечание. Сумма масс всех фракций должна отличаться от исходной массы материала не более чем на 0,05 %.

7.4.7 После просеивания фракцию на поддоне взвешивают и отправляют на анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. От остальных фракций отбирают пробы и анализируют по п. 7.4 – 7.10.

7.5 Выполняют отбор проб от фракций и подготовку отобранных проб к измерениям.

7.5.1 Отбор пробы от каждой фракции осуществляется методом квартования. Масса каждой пробы не менее 10 г. Пробу взвешивают с точностью до 0,01 г.

7.5.2 Для удаления поверхностных загрязнений, отобранную пробу помещают в стеклянный стакан вместимостью 50 см³, заливают раствором соляной кислоты, разбавленной 1:1, на 1 сантиметр выше пробы. Стакан помещают на электрическую плитку и кипятят в течение 10—15 минут. Сливают полученный окрашенный раствор

декантацией, снова добавляют к пробе 10-15 мл соляной кислоты, нагревают 5 мин. Повторяют процедуру, пока раствор над пробой не будет практически бесцветным.

7.5.3 Раствор сливают декантацией, пробу промывают дистиллированной водой декантацией 4—5 раз и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы.

7.5.4 Из пробы отбирают 10 шлиховин случайным образом.

7.5.5 Выбранные шлиховины запрессовывают на прессе с усилием 15 тонн с получением плоского образца диаметром не менее 3 мм.

8 Подготовка оборудования к проведению измерений

8.1 Рентгенофлуоресцентный анализатор подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации.

8.2 Приступают к измерениям не ранее, чем через 10 мин после включения прибора.

9 Проведение измерений

9.1 Измерение каждой шлиховины выполняют при экспозиции не менее 30 с.

9.2 Выбирают режим «Все элементы».

9.3 При позиционировании (размещении в держателе прибора) объектов анализа используют фирменными приспособлениями для закрепления и прицела.

9.4 Исследуемый образец размещают в устройстве пробоподачи, с помощью прицела выбирают точку для анализа, закрывают устройство пробоподачи, включают измерение.

9.5 Обработка полученного спектра проводится автоматически и на монитор выводится спектр и таблица с информацией об элементном составе исследуемого сплава.

9.6 Измеряют 10 шлиховин для каждой фракции, по одному измерению для каждой шлиховины. Таким образом получают 10 параллельных определений для каждой фракции. Записывают результаты в рабочий журнал.

10 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

10.1 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 путем сопоставления абсолютного расхождения результатов десяти параллельных определений $|X_{\max} - X_{\min}| = d_k$ с пределом повторяемости r_{10} , приведенным в таблицах 1 и 2.

10.2 Если d_k не превышает r_{10} , результаты параллельных определений признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое десяти результатов параллельных определений.

10.3 Если d_k превышает r_{10} , повторяют измерения пробы данной фракции на 10 других шлиховинах. Если для полученных 20 параллельных определений значение $(X_{\max} - X_{\min})$ не превышает предел повторяемости r_{20} , то в качестве окончательного результата анализа принимают среднее арифметическое результатов двадцати параллельных определений. В противном случае в качестве окончательного результата анализа принимают медиану результатов двадцати параллельных определений.

11 Контроль точности результатов анализа

11.1 Контроль промежуточной прецизионности

При контроле промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени) разность двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных разными операторами с использованием одного и того же оборудования в разные дни, не должна превышать предел промежуточной прецизионности $I(TO)$, приведенным в таблицах 1 и 2.

11.2 Контроль правильности

При контроле правильности разность K результата анализа, полученного по настоящей методике и результата, полученного при использовании другой аттестованной методики (методики сравнения) не должна превышать норматива контроля K_k .

Норматив контроля K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \sqrt{\Delta_{am}^2 + \Delta^2},$$

где Δ_{am} – значение погрешности результатов анализа по аттестованной методике сравнения;

Δ – предел абсолютной погрешности результата анализа по настоящей методике (значения Δ приведены в таблицах 1 и 2).

Если $K \leq K_k$ делают вывод о незначимости расхождения результатов анализа, выполняемых по обеим методикам.

Если $K > K_k$, делают вывод о значимости расхождения результатов анализа. В этом случае следует приостановить работу по настоящей методике и сообщить о результатах проверки правильности руководству отдела анализа и экспертиз для принятия решения о дальнейших действиях.

12 Расчет содержания золота и серебра в партии

Для каждой фракции рассчитывают содержание золота в чистоте по формуле:

$$m_{Au} = \frac{\bar{\omega}_{Au} \cdot m_{фр} \cdot m_2}{100 \cdot m_1} \quad (2)$$

где:

$m_{фр}$ - масса фракции, г;

$\bar{\omega}_{Au}$ - среднее содержание золота во фракции, масс.доля, %;

m_1 - масса исходной пробы данной фракции, г;

m_2 - масса пробы после удаления загрязнений (после промывки в соляной кислоте), г.

Затем рассчитывают содержание золота в исходной массе по формуле:

$$\omega_{Au} = \frac{\sum m_{Au} \cdot 100}{\sum m_{фр}} \quad (3)$$

где m_{Au} – масса золота в чистоте, г;

$\sum m_{фр}$ - сумма масс всех фракций, г.

Для расчета содержания серебра используют те же формулы.

Результаты расчетов записывают в рабочий журнал в виде таблицы:

№ фракции	m фракции, г	Средняя массовая доля ДМ во фракции, %		Содержание ДМ в чистоте, г		Примечание
		золото	серебро	золото	серебро	

13 Оформление результатов анализа

Результаты анализа оформляются в виде протокола анализа по форме, установленной в Гохране России для документов внутреннего использования. По результатам анализа в протоколе необходимо указать среднее содержание золота и серебра в анализируемой партии, массу партии и потери массы, связанные с проведением анализа.

14 Внесение изменений

Показатели точности и другие параметры настоящей методики получены по результатам анализа 8 партий шлихового золота. По мере накопления статистических данных эти показатели могут быть уточнены. Соответствующие изменения должны быть внесены в новую редакцию настоящего стандарта.

Один раз в год проводится аудит с целью оценки необходимости составления новой редакции настоящей методики.