

Разработка стандартных образцов для обеспечения достоверности результатов анализа продукции из драгоценных металлов

Л.Д. Горбатова, *начальник Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ»*

Е.А. Анчутина, *руководитель группы стандартных образцов лаборатории спектрального анализа центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ», кандидат химических наук*

М.Д. Лисиенко, *начальник лаборатории спектрального анализа Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ»*

Ключевые слова: стандартные образцы, драгоценные металлы, контроль качества продукции, контроль точности результатов анализа, комплекты стандартных образцов, разработка стандартных образцов, АО «ЕЗ ОЦМ»

Стандартный образец (СО) – это образец вещества или материала с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества или материала [1].

Стандартные образцы играют ключевую роль в обеспечении единства и сопоставимости измерений. Они гарантируют точность результатов измерений и включены в процесс контроля качества продукции. В работе аналитической лаборатории их используют для поверки и градуировки оборудования; разработки и аттестации методик анализа; контроля качества результатов анализа; установления прослеживаемости измерений; при подтверждении технической компетентности лаборатории.

В деятельности промышленных организаций, стандартные образцы являются также одной из составляющих доказательной базы при решении спорных вопросов соответствия продукции заявленным характеристикам, при согласова-

нии результатов анализа для объективности расчетов с заказчиками и снижения издержек.

Необходимость применения стандартных образцов

Качество продукции, изготовленной из драгоценных металлов, контролируют, в том числе, по содержанию в ней основных и примесных элементов. Для контроля качества применяют методики измерений, основанные на различных методах анализа (например, [2-10]). Точность результатов определения контролируемых элементов должна быть достаточной для гарантии соответствия продукции предъявляемым к ней требованиям. Применение стандартных образцов аналогичного с контролируемой продукцией состава обеспечивает достоверность результатов измерений и, соответственно, дает гарантию правильности оценки качества продукции.

Кроме этого, инструментальные методы анализа, широко применяемые для контроля продукции на основе драгоценных металлов, такие, например, как атомно-эмиссионный с дуговым и искровым источниками возбуждения спектра, рентгенофлуоресцентный, масс-спектрометрический с лазерной абляцией методы, требуют градуировки аналитического оборудования, что также ведет к необходимости применения стандартных образцов.

Выпуск стандартных образцов

АО «ЕЗ ОЦМ» выпускает стандартные образцы на основе драгоценных металлов (ДМ) с 1965 года. С тех пор разработано более 1200 стандартных образцов (комплектами СО и отдельными СО) состава аффинированных драгоценных металлов и сплавов на основе ДМ и цветных металлов. Стандартные образцы выпускают, в первую очередь, для потребностей лабораторий АО «ЕЗ ОЦМ». Но работы выполняют также по заказам других организаций. Некоторые образцы предлагают для приобретения сторонним лабораториям. Коллекция СО, доступная для приобретения в настоящий момент, представлена в таблице 1.

Стандартные образцы, выпущенные АО «ЕЗ ОЦМ», разнообразны по типам: чистые (аффинированные) металлы (например, комплект СО Зл4а), ювелирные сплавы (например, СО ЮСПП); сплавы драгоценных металлов (например, СО ПлИ15); сплавы драгоценных и цветных металлов (например, СО ПдВ7). Есть СО, в которых аттестованы основные элементы (например, СО СрМ958 аттестован по массовой доли серебра) и в которых аттестованы примесные элементы (например, СО Зл4аК1 аттестован по массовым долям 24 металлов). В зависимости от дальнейшего применения стандартные образцы выпускают в разных видах: стружка, диски, лента, цилиндры, стержни и т.п. (рисунок 1).

Более подробную информацию о стандартных образцах АО «ЕЗ ОЦМ» можно получить с сайта http://www.ez-ocm.ru/catalog/standartnye-obraztsy/.

В АО «ЕЗ ОЦМ» внедрен полный цикл производства стандартных образцов на основе драгоценных металлов, начиная от изготовления материала СО, организации и проведения необходимых испытаний СО, установления метрологических характеристик СО и заканчивая утверждением СО и выпуском паспорта СО. Метрологическими характеристиками выпускаемых СО являются аттестованное значение (массовая доля элемента) и его погрешность и/или неопределенность.

Центральная аналитическая лаборатория (ЦАЛ), входящая в состав АО «ЕЗ ОЦМ», аккредитована в качестве Испытательной лаборатории на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025. В область аккредитации ЦАЛ включены аффинированные металлы, сплавы на основе драгоценных металлов и материалы, содержащие драгоценные металлы.

СО в категории стандартных образцов предприятия (СОП) утверждает метрологическая служба АО «ЕЗ ОЦМ», аккредитованная в области обеспечения единства измерений на метрологическую экспертизу технической и технологической документации по стандартным образцам. Сведения о СОП вносят в реестр СОП АО «ЕЗ ОЦМ».

Утверждение стандартного образца в категории ГСО (стандартный образец утвержденного типа) осуществляют в соответствии с Федеральным законом №102-ФЗ и действующими законодательными актами РФ.

Особенности изготовления стандартных образцов на основе драгоценных металлов

Основной целью изготовления стандартных образцов в АО «ЕЗ ОЦМ» является метрологическое обеспечение анализа продукции из драгоценных металлов. Из этого вытекают следующие задачи:

- изготовление СО для контроля точности результатов анализа продукции;
- изготовление комплектов СО для градуировки аналитического оборудования;
- изготовление СО для оценивания показателей точности методик измерений.

Таблица 1. Коллекция стандартных образцов АО «ЕЗ ОЦМ»

Номер по реестру/ Индекс СО, количество образцов в комплекте	Тип СО
Золото и сплавы на основе золота	
ГСО 10588-2015/ комплект Зл4а, 5 образцов	СО золота аффинированного
ГСО 10589-2015/ Зл4аК1	
ГСО 10590-2015/ Зл4аК2	
СОП 0278-2015/ Зл4а-0	
СОП 0279-2015/ Зл4а-6	
СОП 0280-2015/ Зл4а-9	
ГСО 10085-2012/ комплект ю3лН, 5 образцов	СО сплавов ювелирных на основе золота
ГСО 9680-2010/ комплект ю3ПП, 5 образцов	
ГСО 10084-2012/ комплект ю3лСр, 9 образцов	
ГСО 10282-2013/ комплект ю3л375, 6 образцов	
ГСО 10283-2013/ комплект ю3л750, 11 образцов	
СОП 0230-2008/ ЗлСрМЦКр585-80	
ГСО 8672-2005/ Зл-84	СО сплава стоматологического на основе золота
ГСО 9510-2009/ комплект СД1, 3 образца	СО сплавов золото-серебряных
СОП 0237-2012/ комплект СД 2, 3 образца	
ГСО 8712-2005/ЗлС1	СО сплавов на основе золота
ГСО 8859-2007/ комплект U, 6 образцов	
ГСО 8872-2007/ комплект ЗлСрм585-80П, 9 образцов	
Серебро и сплавы на основе серебра	
ГСО 10738-2015/ СН2, 9 образцов	СО серебра аффинированного
ГСО 7817-2000/ комплект СН, 7 образцов	
ГСО 8439-2003/ ЮСС 1	СО сплавов ювелирных на основе серебра
ГСО 9681-2010/ комплект юСПП, 4 образца	
СОП 0258-2014/ СрМ958	СО серебряно-медных сплавов
СОП 0259-2014/ СрМ927	
СОП 0260-2014/ СрМ924	
СОП 0261-2014/ СрМ923	
СОП 0262-2014/ СрМ922	
СОП 0264-2014/ СрМ917	
СОП 0263-2014/ СрМ920	
СОП 0265-2014/ СрМ878	
СОП 0266-2014/ СрМ876	
СОП 0267-2014/ СрМ874	
СОП 0268-2014/ СрМ873	
СОП 0269-2014/ СрМ801	
ПСрвчМ5/СОП 0287-2015, 5 образцов	
ГСО 8659-2005/ комплект Ср 925, 8 образцов	СО сплавов на основе серебра
ГСО 8906-2007/ комплект Ср 875, 8 образцов	
ГСО 8660-2005/ комплект Ср 960, 8 образцов	
Платина и сплавы на основе платины	
ГСО 9058-2008/ комплект Пл1, 8 образцов	СО платины
ГСО 9059-2008/ ПлК-1	
ГСО 9060-2008/ ПлК-2	
СОП 0238-2013/ рПлРд, 5 образцов	СО платино-родиевых сплавов
СОП 0197- 97/ ПлРд-10, 5 образцов	
СОП 0273-2015/ комплект ПлПдРд16, 7 образцов	СО платино-палладиево-родиевых сплавов
СОП 0239-2013/рПлПдРд, 8 образцов	
СОП 0235-2011	СО платины шлиховой
СОП 0288-2016/ПлИ15	СО платино-иридиевых сплавов
СОП 0289-2016/ПлИ20	
Сплавы на основе палладия	
СОП 0274-2015/ ПдВ20	СО палладиево-вольфрамовых сплавов
СОП 0276-2015/ ПдВ3	
СОП 0277-2015/ ПдВ7	

Главные требования при изготовлении материала СО – это «попадание» в состав и однородность СО. Но даже при изготовлении СО, соответствующего по составу стандартной марке сплава, к однородности изготавливаемого материала предъявляют высокие требования. Это связано с тем, что характеристику однородности распределения элемента в СО включают в расчет погрешности аттестованного значения. В некоторых случаях, например, при аттестации СО по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления, погрешность от неоднородности дает основной вклад в погрешность аттестованного значения.

Значения допускаемых погрешностей аттестованных значений нормируют, исходя из последующего назначения СО. Если стандартный образец предназначен, в том числе, для контроля правильности результатов анализа, то допускаемую погрешность рассчитывают как 1/3 от погрешности методики измерения. Например, при аттестации СО по основным элементам относительная допускаемая погрешность может составлять 0,05 % от аттестованного значения.

Комплект СО выпускают для установления показателей точности методик измерений и градуировки аналитического оборудования. Минимальные и максимальные значения содержания аттестуемых элементов в образцах комплекта должны перекрывать рабочий диапазон методик измерений массовых долей этих элементов, а содержание аттестуемых элементов в каждом образце комплекта отличаться от содержания этого элемента в других образцах комплекта так, чтобы при применении комплекта СО точки на градуировочной зависимости были бы распределены равномерно.

Введение одновременно большого количества примесей требует подбора условий выплавки материала стандартного образца, основанного на знании и опыте технолога и путем проведения экспериментальных работ для подтверждения пригодности технологии изготовления СО. Технологию введения примесей в основу разрабатывают с учетом возможных потерь некоторых элементов вследствие их легколетучести и различий в свойствах основы и вводимого элемента для обеспечения их равномерного распределения. Для сглаживания различий в свойствах компонентов шихты и получения материала с малыми значениями содержания элементов примеси вводят в основу в виде лигатур – сплавов вводимого металла и основы или сплава с другим металлом, входящим в состав стандартного образца.

Для аттестации СО применяют методики измерений, разработанные в ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» и, в зависимости от способа аттестации, выполняют анализ в лабораториях других организаций, имеющих опыт в анализе проб аналогичного разрабатываемому СО состава. Способ аттестации СО зависит от перечня и уровня содержания аттестуемых элементов и от измерительных возможностей доступных методов анализа, применяемых для характеризации СО [11].

Метрологические характеристики СО устанавливают по результатам анализа материала СО, применяя статистические подходы и знания об аналитических возможностях методик измерений, примененных при испытании СО [12].

Заключение

АО «ЕЗ ОЦМ» поддерживает и развивает направление, связанное с изготовлением стандартных образцов на основе драгоценных металлов. В 2016 году введена в действие новая вакуумно-индукционная печь, предназначенная для выплавки материала СО.

Изготовление стандартных образцов на основе драгоценных металлов – это многоступенчатый исследовательский процесс, включающий разработку технологии изготовления материала СО, проведение испытаний СО и его аттестацию (установление метрологических характеристик СО). Соответственно, стандартный образец – результат исследовательской деятельности специалистов разных профессий.

Применение стандартных образцов обеспечивает достоверность результатов измерений и дает гарантию правильности оценки качества продукции.

Список литературы.

1. Федеральный закон №102-ФЗ от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений».

2. Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская, С.И. Лолейт, В.Н. Беляев. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 30-34.

3. Ю.А. Карпов. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. №1, часть II. Т. 78. С. 3-6.

4. В. А. Зайцев, А.В. Зайцева. Расширение аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного анализа продуктов металлургического производ-

ства драгоценных металлов // Цветные металлы. 2015. № 6. С. 85-90.

5. М.А. Домбровская, Д.Г. Лисиенко, Е.Д. Кубрина, А.С. Казаков, Е.П. Александров. Валидация методики спектрального анализа иридия для нанопорошкового металла. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. №1, часть II. Т. 81. С. 62-64.

6. K.O. Emeriewen, F.E. OladugbagbE. A characterization of selected precious metals artifacts from Benin City // International journal of conservation science. 2014. V. 5, I. 3. P. 321-328.

7. R. Gowthami. Metal purity testing // International Journal of Research in Engineering & Advanced Technology. 2013. V. 1, I. 5. http://www.ijreat.org/Issue5.1.html (в открытом доступе).

8. N.A. Kolpakova, Y.A. Oskina, E.N. Dyachenko, A.Ya. Pshenichkin. Determination of platinum Metals in Carbonaceous Mineral Raw Materials by Stripping Voltammetry // Procedia Chemistry. 2015. V. 15. P. 335–341.

9. Л.П. Житенко, Ю.В. Талдонов, С.Б. Пахомова, Г.С. Князькин, Л.Е. Озерова. Определение примесей в серебре методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 6. Т. 80. С. 16-20.

10. Л.П. Житенко. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 11. Т. 78. С. 3-12.

11. Е.А. Анчутина, Л.Д. Горбатова, М.Д. Лисиенко. Стандартные образцы ОАО «ЕЗ ОЦМ» – прошлое, настоящее, будущее // Стандартные образцы. 2015. № 3. С. 10-15.

12. Е.А. Анчутина. Оценка неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов состава природных сред // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 30-36.