МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПАЛЛАДИЙ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Издание официальное

Госстандарт России
Научно-техническая
БИБЛИОТЕКА

БЗ 7—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В.А. Корнеев, В.Е. Аврамов, М.А. Гаврилов, Г.Н. Верхотуров, А.К. Дементьева, И.И. Коршакевич

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.03.80 № 1201**

   Изменение № 7 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 10 от 04.10.96)

   Дата введения 1997—09—01

   Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 2250

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт

3. **Периодичность проверки 5 лет**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 12225—66**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 5962—67	2.1, 3.1, 5.1
ГОСТ 6563—75	4.1
ГОСТ 6709—72	5.1
ГОСТ 9147—80	4.1
ГОСТ 10691.0—84	3.1
ГОСТ 10691.1—84	3.1
ГОСТ 14261—77	2.1, 3.1, 5.1
ГОСТ 22864—83	1.1
ГОСТ 25336—82	4.1

6. **Постановлением Госстандарта от 24.02.92 № 175 снято ограничение срока действия**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1998 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, утвержденными в мае 1982 г., июне 1984 г., июле 1985 г., феврале 1989 г., декабре 1990 г., феврале 1992 г., феврале 1997 г. (ИУС 8—82, 10—84, 10—85, 5—89, 4—91, 6—92, 5—97)**

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Ф. Митрофанова*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 22.01.99. Подписано в печать 11.02.99. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,15.
Тираж 137 экз. С1892 Зак. 104

ИПК Издательство стандартов 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.

УДК 669.234:543.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПАЛЛАДИЙ

Методы анализа

Palladium.
Methods of analysis

ГОСТ
12225—80

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.81

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический и спектрографический методы определения содержания платины, родия, рутения, иридия, свинца, золота, серебра, никеля, меди, железа, алюминия, кремния, олова, магния, цинка, сурьмы и гравиметрический метод определения летучих примесей, а также рентгено-спектральный флуоресцентный метод определения цинка.

Спектрометрический метод основан на искровом возбуждении излучения между пробой палладия и контрэлектродом или на переводе пробы палладия в глобулу, испарении элементов примесей в дуге постоянного тока с последующим фотоэлектрическим измерением интенсивности аналитических линий примесей.

Определяют примеси: платину, иридий, рутений, сурьму, цинк и свинец — от 0,003 до 0,1% каждого; родий, золото, железо и никель — от 0,001 до 0,1% каждого; серебро, кремний, алюминий, медь, магний — от 0,001 до 0,02% каждого; олово от 0,0005 до 0,02%.

Спектрографический метод основан на переводе пробы палладия в глобулу, испарении элементов примесей в дуге постоянного тока и фотографической регистрации их спектров.

Определяют примеси: платину, родий, иридий, рутений — от 0,002 до 0,1% каждого; никель, медь, серебро, магний — от 0,001 до 0,01% каждого; алюминий, кремний, свинец —от 0,001 до 0,02% каждого; железо от 0,002 до 0,05%; золото — от 0,001 до 0,05%; олово, цинк — от 0,0005 до 0,02%.

Гравиметрический метод основан на определении массовой доли потерь при прокаливании по разности массы анализируемого образца до и после прокаливания.

Рентгено-спектральный флуоресцентный метод основан на возбуждении вторичного излучения от палладия полихроматическим излучением рентгеновской трубки с последующим ионизационным измерением интенсивности аналитической линии цинка. Определяют цинк — от 0,001 до 0,02%.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 4, 5, 7).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 22864.

(Измененная редакция, Изм. № 5).

1.2. **(Исключен, Изм. № 5).**

1.3. Массовую долю примесей спектрографическим и гравиметрическим методами определяют не менее, чем в четырех параллельных навесках, спектрометрическим — не менее чем из четырех мест одной таблетки.

1.4, 1.5. **(Исключены, Изм. № 5).**

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с изменениями

2. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Квантометр эмиссионный АРЛ 31000 или другой, не уступающий по точности прибор.

Генератор униполярный низковольтной искры.

Пресс НТР-60.

Стальная пресс-форма с матрицей внутренним диаметром 40 мм.

Станок для заточки металлических стержней.

Весы аналитические.

Палладиевые стержни диаметром 6 мм, длиной 150 мм (массовая доля палладия не менее 99,98%), заточенные на конус под углом 90°.

Градуировочные образцы.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, разбавленная 1 : 1.

Вода дистиллированная.

Стандартный образец состава палладия для проверки правильности результатов анализа.

Электроды графитовые спектрально-чистые.

(Измененная редакция, Изм. № 5, 7).

2.2. Подготовка к анализу

Для удаления поверхностных загрязнений палладий кипятят в растворе соляной кислоты в течение 2 мин, промывают водой и сушат.

Навеску массой 20 г помещают в пресс-форму и прессуют усилием 490000 Н.

Таблетку пробы помещают на водоохлаждаемую подставку воздушного штатива спектрометра.

Контрэлектродом служит палладиевый стержень.

Аналитический промежуток 3±0,02 мм устанавливается по шаблону.

Таблетка и палладиевый стержень являются электродами низковольтной униполярной искры.

Если на анализ поступают пробы в виде литых стержней диаметром 6—8 мм, длиной 20—25 мм, торцы стержней обрабатывают на станке на плоскую гладкую поверхность, после чего поверхность палладия очищают, как указано выше.

При анализе в дуге постоянного тока навеску палладия массой 100 мг помещают в кратер графитового электрода диаметром 6 мм (глубина кратера 1,5—2,0 мм, диаметр 3,5—4,0 мм). Контрэлектродом служат графитовые стержни длиной 30—50 мм, заточенные на усеченный конус и площадкой диаметром 2,5 мм.

2.3. Проведение анализа

Проба палладия служит анодом (+), а контрэлектрод — катодом (—).

Подготовка приборов к работе проводится согласно инструкциям по эксплуатации на приборы.

Образец обыскривают не менее четырех раз. После каждого обыскривания по заданной аналитической программе автоматически печатается результат измерения для каждого элемента.

Контрэлектрод заменяют новым перед сжиганием новой пробы.

2.2, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 7).**

2.4. Обработка результатов

По результатам измерений с помощью постоянного графика, построенного по градуировочным образцам, определяют массовую долю примесей.

При оснащении квантометра компьютером (ЭВМ) по заданной аналитической программе автоматически проводят расчет массовых долей и их печатание.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое четырех измерений (обыскриваний), максимальное расхождение между которыми не превышает допускаемых расхождений при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Если проведена калибровка измерительных каналов спектрометра по градуировочным образцам, массовую долю элементов примесей получают умножением зарегистрированного значения показаний цифрового вольтметра на цену деления, которая для каждого элемента определяется при калибровке.

Аналитические линии для выполнения анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Длина волны, нм
Платина	283,03; 265,94
Родий	365,79; 343,48
Иридий	322,07; 224,26
Рутений	349,39; 240,22
Золото	267,59
Свинец	405,78
Железо	296,68; 259,94
Кремний	288,15
Олово	286,33; 189,9; 317,50
Алюминий	308,21; 396,15
Серебро	338,28
Медь	324,75; 327,39
Никель	227,02; 221,61
Магний	279,55; 285,21
Сурьма	206,83
Цинк	334,50; 213,85
Палладий	332,09; 408,73 Внутренний стандарт

(Измененная редакция, Изм. № 6).

2.4.1. Приготовление градуировочных образцов (см. п. 3.4.3).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

3. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрограф дифракционный с решеткой 600 штр/мм или спектрограф кварцевый средней дисперсии. Трехступенчатый ослабитель с пропускаемостью степеней 100,40 и 10%.

Генератор дуги постоянного или переменного тока силой до 15 А.

Нерегистрирующий микрофотометр.

Стальная пресс-форма с матрицей внутренним диаметром 4 мм.

Станок для заточки графитовых электродов.

Электроды графитовые спектрально-чистые марок ОСЧ 7—3, ОСЧ 7—4, В-3, диаметром 6 мм.

Градуировочные образцы.

Фотопластинки спектральные типа ЭС чувствительностью 5—10 ед. или типа 2 чувствительностью 16 ед.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, разбавленная 1 : 1.

Проявитель и фиксаж по ГОСТ 10691.0, ГОСТ 10691.1. Допускается применение другого контрастно работающего проявителя.

Стандартный образец состава палладия для проверки правильности результатов анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 5).

3.2. Подготовка к анализу

Для удаления поверхностных загрязнений палладий кипятят в растворе соляной кислоты в течение 2 мин, промывают водой и сушат.

Навеску массой 100 мг помещают в кратер графитовых электродов (глубина кратера — 1,5—2 мм, диаметр 4 мм). В случае анализа губчатого палладия навески металла прессуют усилием 500—10000 Н. Контрэлектродом служат графитовые стержни длиной 30—50 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 2,5 мм.

3.3. Проведение анализа

Спектры градуировочных и анализируемых образцов фотографируют на спектрографе: ширина щели 0,015 мм, освещение щели трехлинзовым конденсором, сила тока—10—12 А, экспозиция 60 с. Анализируемый образец является анодом.

Аналитический промежуток 2,5 мм регулируют в процессе экспонирования спектров по изображению на промежуточной диафрагме. Фотопластинки проявляют в течение 5 мин при температуре проявителя 20 °С.

Проявленные фотопластинки ополаскивают в воде, фиксируют, промывают в проточной воде, высушивают и фотометрируют.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Для всех элементов внутренним стандартом служат линии палладия. Определение массовых долей примесей проводят по методу «трех эталонов». За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое четырех параллельных определений, максимальное расхождение между которыми не превышает допускаемых расхождений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Аналитические линии для проведения анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны, нм	
	аналитической линии	внутреннего стандарта
Платина	270,58	268,62
Родий	332,30	332,09
Рутений	366,13	356,66
Иридий	266,47	268,62
Золото	267,59	268,62
Железо	302,06	302,17
Медь	324,75	321,89
Никель	341,47	332,09
Серебро	328,06	328,72
Алюминий	309,27	306,61
Кремний	288,15	302,17
Олово	286,33	302,17
Свинец	283,30	302,17
Магний	285,21	302,17
Цинк	334,5	332,09

(Измененная редакция, Изм. № 1, 5).

3.4.2. С помощью микрофотометра измеряют величину почернения аналитических линий и линий внутреннего стандарта.

С помощью характеристической кривой, которая строится для каждой спектрограммы, определяют логарифмы отношения интенсивности аналитической линии примеси и внутреннего стандарта.

Градуировочные графики строят в координатах $\lg C - \lg \frac{S_{пр}}{S_{в.с}}$, по оси абсцисс — $\lg C$ (логарифм массовой доли градуировочных образцов); по оси ординат — $\lg \frac{S_{пр}}{S_{в.с}}$ (логарифм отношения интенсивности линии примеси к линии внутреннего стандарта).

В области больших массовых долей допускается построение градуировочных графиков в координатах $\Delta S - \lg C$, где ΔS — разность почернений аналитической линии и линии внутреннего стандарта.

По градуировочным графикам находят массовые доли примесей в анализируемых пробах.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое четырех параллельных определений, максимальное расхождение между которыми не превышает допускаемых расхождений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

3.4.3. *Приготовление градуировочных образцов*

Градуировочные образцы для спектрального анализа готовят путем непосредственного введения расчетного количества порошков примесей (марки х. ч.) в спектрально чистый палладий (массовая доля палладия не менее 99,98%).

Навески примесей с небольшим количеством палладия прессуют в таблетку (во избежание

потерь примесей), затем таблетку и остаток палладия помещают в графитовый тигель и плавят в нагревательной печи типа ИСТ-016 при 1700°С в течение 20 мин.

После плавки слитки очищают от внешних механических вкраплений, промывают в соляной кислоте и расстрагивают в стружку крупностью 1 мм. Стружку проваривают в соляной кислоте, промывают дистиллированной водой и сушат.

Чистоту палладия до плавки определяют спектрографическим методом в тех же условиях, при которых проводят анализ. Примеси, которые обнаруживают в палладии, определяют методом добавок, а найденные массовые доли учитывают при изготовлении градуировочных образцов.

Готовят серию из шести градуировочных образцов в диапазоне массовых долей от 0,0005 до 0,1%.

Допускается приготовление градуировочных образцов другим способом, обеспечивающим указанную точность анализа.

3.4.4. Разность результатов параллельных определений и результатов анализа не должна превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля примесей, %	Допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений	результатов анализа
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0010	0,0010
Св. 0,001 » 0,003 »	0,004	0,005
» 0,003 » 0,010 »	0,006	0,008
» 0,01 » 0,03 »	0,01	0,02
» 0,03 » 0,10 »	0,02	0,03

3.4.2—3.4.4. **(Измененная редакция, Изм. № 5).**

4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОТЕРЬ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

4.1. Аппаратура

Электропечь для прокаливания при 900—1100°С.

Тигли платиновые № 100—4 по ГОСТ 6563.

Аппарат Киппа для получения водорода.

Тигли фарфоровые № 3 по ГОСТ 9147.

Весы аналитические.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

(Измененная редакция, Изм. № 4, 6).

4.2. Проведение анализа

Чистый платиновый тигель с постоянной определенной массой помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в печи в течение 10—15 мин при температуре 800—1000°С. По окончании прокаливания фарфоровый тигель с платиновым извлекают из печи, восстанавливают платиновый тигель пламенем водорода до получения серой поверхности тигля, охлаждают в эксикаторе до температуры (20±5)°С и определяют массу платинового тигля. После этого в нем же взвешивают 5,0 г анализируемого металла.

Тигель с металлом помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в печи в течение 40—45 мин при температуре 900—1000°С, извлекают из печи фарфоровый тигель с платиновым тиглем, восстанавливают анализируемый металл пламенем водорода в течение 2—3 мин, охлаждают в эксикаторе до температуры (20±5) °С.

Платиновый тигель взвешивают, помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при тех же условиях в течение 10—15 мин, затем тигли извлекают из печи, восстанавливают анализируемый

металл в тигле пламенем водорода в течение 2—3 мин, охлаждают в эксикаторе до температуры (20±5) °С и вновь взвешивают.

Эту операцию повторяют до получения постоянной массы платинового тигля с металлом.

Разность массы тигля с металлом до и после прокаливания и восстановления дает массу потерь при прокаливании в пробе.

(Измененная редакция, Изм. № 4, 6).

4.3. Обработка результатов

Массовую долю потерь при прокаливании (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — разность массы тигля с металлом до прокаливания и после прокаливания и восстановления, г;

m — масса металла, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое четырех параллельных определений, максимальное расхождение между которыми не превышает 0,005% при массовой доле потерь при прокаливании до 0,02% и 0,01% при массовой доле потерь при прокаливании от 0,02% до 0,05% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

(Измененная редакция, Изм. № 6).

5. РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полуавтоматический рентгеновский флуоресцентный спектрометр PW—1220 «Philips».

Настольный калькулятор программирующий 9100 А «Hewlett —Packard».

Рентгеновская трубка OEG—100 с материалом зеркала анода из золота, мощностью 2 кВт.

Пресс гидравлический.

Стандартная стальная спектрометрическая кювета с внутренним диаметром 3,2 см.

Стальная пресс-форма, состоящая из подложки и штока с диаметром 3,2 см.

Весы аналитические.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, разбавленная 1 : 1.

Палладий порошок, спектральночистый (массовая доля палладия не менее 99,98%).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Сито 0,074 мм.

Цинк гранулированный марки ч.д.а.

Градуировочные образцы.

Ступка агатовая с пестиком.

(Измененная редакция, Изм. № 4, 6).

5.2. Подготовка к анализу

5.2.1. Приготовление градуировочных образцов.

Градуировочные образцы с заданной массовой долей цинка готовят высаживанием соответствующего объема стандартного цинкосодержащего раствора на 20 г навеску порошкообразного палладия и перетирания смеси до полного высыхания в агатовой ступке.

Готовят стандартные растворы цинка:

Раствор А с массовой долей цинка 1 г/дм^3; 1 г металлического цинка переводят в стеклянный стаканчик, добавляют 10 см^3 разбавленной соляной кислоты (в соотношении 1 : 1). После растворения цинка раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Б с массовой долей цинка 0,1 г/дм^3; отбирают 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Порошкообразный палладий перед приготовлением градуировочных образцов для удаления поверхностных загрязнений кипятят в растворе соляной кислоты в течение 2 мин, промывают дистиллированной водой и сушат. Затем порошок просеивают через сито 0,074 мм для отделения

крупной фракции. Навески просеянного порошка палладия массой по 20 г используют для приготовления градуировочных образцов.

Образцы с массовой долей цинка 0,005; 0,01 и 0,02% готовят введением соответственно 1, 2 и 4 $см^3$ стандартного раствора А в 20 г порошка палладия и перемешивания смесей до полного высыхания.

Образцы с массовой долей цинка 0,001 и 0,003% готовят введением соответственно 1 и 6 $см^3$ стандартного раствора Б в 20 г навески палладия и последующим перемешиванием до полного высыхания. Для более равномерного распределения цинка по всему объему навески необходимо повторное перетирание образцов со спиртом.

(Измененная редакция, Изм. № 5).

5.2.2. Построение градуировочного графика.

5.2.2.1. Навеску градуировочного образца массой 20 г помещают в спектрометрическую кювету, установленную на подложку пресс-формы и прессуют усилием $1{,}22 \cdot 10^6$ Гп (10 т). Кюветы с запрессованными градуировочными образцами и чистым палладием помещают в пробоподающую кассету спектрометра. Образцы с массовой долей цинка 0,01% и чистый палладий используются как «внешний стандарт» и «фоновой стандарт». Режим работы спектрометра характеризуется параметрами: напряжение на рентгеновской трубке — 70 кВ; ток трубки — 25 мА; детектор — совместная работа пропорционального и сцинтилляционного счетчиков. Коллиматор — грубый. Кристалл — анализатор — LiF (200) в первом порядке отражения. Регистрация интенсивностей выполняется при вращении образца в вакууме не ниже $6 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. Скорость газового потока смеси (90% аргона и 10% метана) — 7 $дм^3$/мин, экспозиция — 40 с.

5.2.2.2. Режим работы амплитудного анализатора импульсов — дифференциальный с автоматическим выбором положения окна (ext).

5.2.2.3. Градуировочные образцы облучают излучением рентгеновской трубки и регистрируют интенсивность флуоресцентного излучения $ZnK\alpha_{1,2}$, линии ($\lambda = 0{,}1437$ нм) в первом порядке отражения не менее трех раз. После каждого измерения результат автоматически печатают. Затем оценивают разброс результатов. Если разброс результатов превышает статистическую погрешность $3\sqrt{\bar{N}}$, где $\bar{N}$ — среднее арифметическое значение числа набираемых импульсов, то серию измерений повторяют. Число набираемых импульсов пропорционально интенсивности аналитической линии цинка от пробы.

5.2.2.4. Аналогичную серию измерений выполняют последовательно для каждого образца, причем для «внешнего стандарта» и «фонового стандарта» эта серия повторяется через два градуировочных образца и результаты измерений каждой серии усредняют. При построении градуировочного графика проводят не менее трех серий измерений. Относительную интенсивность аналитической линии цинка вычисляют по формуле

$$I^{Zn} = \frac{\bar{N}_{Zn} - \bar{N}^{ф}_{Zn}}{\bar{N}^{c}_{Zn} - \bar{N}^{ф}_{Zn}}, \qquad (1)$$

где $\bar{N}_{Zn}$, $\bar{N}^{ф}_{Zn}$ и $\bar{N}^{c}_{Zn}$ — средние значения числа импульсов, набираемых за время экспозиции, соответственно, от градуировочного образца, «фонового» и «внешнего стандартов».

По найденным таким образом относительным интенсивностям от градуировочных образцов и массовым долям цинка в них строят градуировочный график, по оси ординат которого откладывается массовая доля цинка, а по оси абсцисс — относительные интенсивности. При наличии программирующего настольного калькулятора градуировочный график аппроксимируют линейной функцией

$$C^{Zn}_{x} = mI^{Zn} + B, \qquad (2)$$

где C^{Zn}_{x} — действительная массовая доля цинка в пробе;

I^{Zn} — относительная интенсивность аналитической линии цинка.

m и B — регрессионные коэффициенты, определяемые экспериментально с использованием метода наименьших квадратов.

Положение градуировочного графика (или величины градуировочных коэффициентов) контролируется после проведения работ по ремонту, настройке или смене спектрометра.

(Измененная редакция, Изм. № 5).

5.3. Проведение анализа

Анализируемые образцы палладия для удаления поверхностных загрязнений кипятят в растворе соляной кислоты в течение 2 мин, промывают водой и сушат. Навески проб массой 20 г прессуют в спектрометрические кюветы. В пробоподающую кассету спектрометра помещают кюветы с «внешним» и «фоновым стандартом» и двумя пробами. Проводят серию измерений интенсивностей по три раза от «внешнего» и «фонового стандартов» и двух проб при режимах, приведенных в п. 5.2.2.

Серии измерений повторяют четыре раза.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Результаты измерений по каждой серии усредняют и находят относительные интенсивности по формуле (1). По относительным интенсивностям определяют массовую долю цинка в пробе с помощью градуировочного графика или рассчитывают по формуле (2).

5.4.2. Если максимальное расчетное расхождение параллельных результатов измерений $\Delta_p = C_x^{Zn}(\max) - C_x^{Zn}(\min)$ не превышает допускаемых расхождений $\Delta_м$ при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, то за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение массовой доли $\overline{C}_x^{Zn}$ всех серий измерений, равное

$$\overline{C}_x^{Zn} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_x^{Zn}(i)}{n}, \tag{3}$$

где $C_x^{Zn}(i)$ — значение массовой доли цинка в пробе, соответствующее i-ой серии измерений;

n — количество серий измерений.

Значения $\Delta_м$ (см. табл. 1) рассчитаны с использованием величин ошибки эксперимента σ_c и доверительного фактора D по Пирсону по формуле

$$\Delta_м = \sigma_c \cdot D(P, n_j). \tag{4}$$

5.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля примеси, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,001 до 0,003	0,0004
Св. 0,003 » 0,01	0,0005
» 0,01 » 0,02	0,0006

Если расхождение крайних результатов анализа превышает величину $\Delta_м$, то оценку резко выделяющихся отклонений выполняют с использованием r-критерия.

Для этого рассчитывают экспериментальное значение r по формуле

$$r_i = \frac{C_x^{Zn}(i) - \overline{C}_x^{Zn}}{S_c\sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \tag{5}$$

где

$$S_c = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}[C_x^{Zn}(i) - \overline{C}_x^{Zn}]^2}}{n-1}, \tag{6}$$

S_c — среднеквадратическое отклонение единичного результата измерений.

Тот результат, для которого найденное значение r_i превосходит по абсолютной величине значение r, — распределения для уровня значимости $\alpha = 0{,}05$ с числом степеней свободы;

$f = n-2$ (см. табл. 5), отбрасывают как ошибочный.

Значения r — критерия для уровня значимости $\alpha = 0{,}05$ (двухсторонний критерий) приведены в табл. 5.

Таблица 5

Число степеней свободы	r (α = 0,05; f)
1	1,409
2	1,645

Если среди всех результатов два завышенный и заниженный, то сначала проверяют один из них, например, максимальный. Если этот результат отбрасывают, то подсчитывают $\overline{C}_x^{Zn}$ и S_c, по оставшимся результатам и выполняют оценку минимального значения.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое трех или двух оставшихся результатов.

Пример расчета массовой доли цинка в палладии приведен в приложении.

5.4.1—5.4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 5).**

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

ПРИМЕР РАСЧЕТА МАССОВОЙ ДОЛИ ЦИНКА В ПАЛЛАДИИ

1. Результаты измерения интенсивности аналитической линии цинка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер серии измерений	Среднее арифметическое значение числа набираемых импульсов		
	$\overline{N}^{c}_{Zn}(i)$	$\overline{N}^{ср}_{Zn}$	$\overline{N}_{Zn}(i)$
1	104073	75839	83665
2	103406	75751	82596
3	103077	75199	81823
4	103762	75315	82920

2. Расчет относительной интенсивности аналитической линии цинка приведен в табл. 2

$$I^{Zn}(i) = \frac{\overline{N}_{Zn}(i) - \overline{N}^{ср}_{Zn}(i)}{\overline{N}^{c}_{Zn}(i) - \overline{N}^{ср}_{Zn}},$$

где i — номер серии измерений,
i = 1, 2, 3, 4.

Таблица 2

Номер пробы	Относительная интенсивность Zn $K\alpha_{1,2}$ — линии для i—измерения			
	1	2	3	4
I	0,2772	0,2475	0,2376	0,26733

3. Расчет массовой доли цинка в палладии приведен в табл. 3.

$$C_x^{Zn}(i) = mI^{Zn}(i) + B,$$

где m = 0,0101; B = 0,0004.

Таблица 3

Номер пробы	Массовая доля цинка, рассчитанная для i-измерения			
	1	2	3	4
1	0,0032	0,0029	0,0028	0,0031

4. Оценка результатов и расчет среднего значения.

Так как максимальное расхождение параллельных результатов равно $|C_{\text{x}}^{\text{Zn}}(\max) - C_{\text{x}}^{\text{Zn}}(\min)| = |0{,}0032 - 0{,}0028| = 0{,}0004 \le \Delta_{\text{м}}$ за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое всех измерений.

$$\overline{C}_{\text{x}}^{\text{Zn}} = \frac{0{,}0032 + 0{,}0029 + 0{,}0028 + 0{,}0031}{4} = 0{,}003\ \%.$$

(Измененная редакция, Изм. № 1, 5).

gost.e-ecolog.ru