ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54313— 2011

ПАЛЛАДИЙ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 102 «Платиновые металлы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 марта 2011 г. № 39-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2011

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 2
3 Термины и определения . . . 3
4 Точность (правильность и прецизионность) метода . . . 3
4.1 Показатели точности метода . . . 3
4.2 Правильность . . . 4
4.3 Прецизионность . . . 4
5 Требования . . . 4
5.1 Общие требования и требования безопасности . . . 4
5.2 Требования к квалификации исполнителей . . . 4
6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы . . . 4
7 Подготовка к анализу . . . 5
7.1 Приготовление основных растворов . . . 5
7.2 Приготовление многоэлементных промежуточных растворов . . . 7
7.3 Приготовление градуировочных образцов . . . 7
8 Проведение анализа . . . 8
8.1 Отбор и подготовка проб . . . 8
8.2 Проведение измерений . . . 8
9 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа . . . 9
10 Контроль точности результатов анализа . . . 10
10.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости . . . 10
10.2 Контроль правильности . . . 10
Библиография . . . 11

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПАЛЛАДИЙ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Palladium.
Method of inductively coupled plasma atomic-emission analysis

Дата введения — 2012—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на аффинированный палладий в слитках и в порошке с массовой долей палладия не менее 99,8 %, предназначенный для производства сплавов, полуфабрикатов, химических соединений палладия.

Стандарт устанавливает метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой для определения массовых долей примесей: алюминия, бария, железа, золота, иридия, кадмия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, платины, родия, рутения, свинца, серебра, сурьмы, титана, хрома, цинка в аффинированном палладии.

Метод анализа основан на возбуждении атомов пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности аналитической линии определяемого химического элемента (далее — элемента) при распылении раствора анализируемой пробы в плазму. Связь интенсивности линии с концентрацией элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики. Для учета возможных матричных влияний определение проводят с использованием внутреннего стандарта.

Метод позволяет определять массовые доли примесей в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов

В процентах

Наименование определяемого элемента	Диапазон определения массовых долей	Наименование определяемого элемента	Диапазон определения массовых долей
Алюминий	От 0,0005 до 0,05 включ.	Молибден	От 0,0003 до 0,05 включ.
Барий	От 0,0003 до 0,05 включ.	Никель	От 0,0005 до 0,05 включ.
Железо	От 0,0005 до 0,05 включ.	Олово	От 0,0005 до 0,05 включ.
Золото	От 0,0005 до 0,05 включ.	Платина	От 0,0005 до 0,05 включ.
Иридий	От 0,001 до 0,05 включ.	Родий	От 0,0005 до 0,05 включ.
Кадмий	От 0,001 до 0,05 включ.	Рутений	От 0,0005 до 0,05 включ.
Кальций	От 0,0005 до 0,05 включ.	Свинец	От 0,0005 до 0,05 включ.
Кобальт	От 0,0005 до 0,05 включ.	Серебро	От 0,0005 до 0,05 включ.
Кремний	От 0,0005 до 0,05 включ.	Сурьма	От 0,0005 до 0,05 включ.
Магний	От 0,0005 до 0,05 включ.	Титан	От 0,0005 до 0,05 включ.
Марганец	От 0,0005 до 0,05 включ.	Хром	От 0,0005 до 0,05 включ.
Медь	От 0,0005 до 0,05 включ.	Цинк	От 0,0005 до 0,05 включ.

Издание официальное

Химический состав аффинированного палладия в слитках и порошке соответствует требованиям ГОСТ 31291, ГОСТ Р 52244.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-3—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 52244—2004 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ Р 52245—2004 Платина аффинированная. 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 123—2008 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 804—93 Магний первичный в чушках. Технические условия

ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859—2001 Медь. Марки

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1467—93 Кадмий. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4530—76 Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия

ГОСТ 5905—2004 (ИСО 10387:1994) Хром металлический. Технические требования и условия поставки

ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6835—2002 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 6836—2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 9428—73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12338—81 Иридий в порошке. Технические условия

ГОСТ 12342—81 Родий в порошке. Технические условия

ГОСТ 12343—79 Рутений в порошке. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19807—91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки

ГОСТ 22861—93 Свинец высокой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 28058—89 Золото в слитках. Технические условия

ГОСТ 28595—90 Серебро в слитках. Технические условия

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой
ГОСТ 31290—2005 Платина аффинированная. Технические условия
ГОСТ 31291—2005 Палладий аффинированный. 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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется 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) метода

4.1 Показатели точности метода

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, стандартные отклонения промежуточной прецизионности $S_{I\,(TO)}$, значения предела повторяемости r, предела промежуточной прецизионности $R_{I\,(TO)}$ и предела воспроизводимости R — в зависимости от массовой доли определяемого элемента-примеси приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Показатели точности метода ($P = 0,95$)

В процентах

Уровень массовых долей определяемых элементов	Границы интервала абсолютной погрешности $\pm \Delta$	Стандартное отклонение повторяемости S_r	Предел повторяемости r	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$	Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$	Предел воспроизводимости R
0,0003	0,0002	0,00006	0,0002	0,00008	0,0003	0,0003
0,0005	0,0003	0,00009	0,0002	0,00011	0,0004	0,0004
0,0010	0,0005	0,00017	0,0005	0,00021	0,0007	0,0008
0,0030	0,0013	0,00036	0,0010	0,00046	0,0015	0,0018
0,0050	0,0022	0,00061	0,0017	0,00077	0,0026	0,0031
0,0100	0,0037	0,0012	0,0034	0,0014	0,0046	0,0055
0,030	0,009	0,0013	0,004	0,0023	0,008	0,009
0,050	0,014	0,0022	0,006	0,0039	0,013	0,015

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

$$A_X = A_н + (X - C_н)\frac{A_в - A_н}{C_в - C_н}, \quad (1)$$

где A_X — значение показателя точности для результата анализа X, %;
$A_н$, $A_в$ — значения показателя точности, соответствующие нижнему и верхнему уровням массовых долей определяемых элементов, между которыми находится результат анализа, %;
X — результат анализа, %;
$C_н$, $C_в$ — нижний и верхний уровни массовых долей определяемых элементов, между которыми находится результат анализа, %.

4.2 Правильность

Для оценки систематической погрешности настоящего метода определения всех примесей в палладии используют в качестве опорных значений аттестованные значения массовых долей элементов в государственных стандартных образцах состава палладия ГСО 7615—99 (комплект Пд-36), ГСО 7331—96 (комплект Пд-28) или других ГСО, не уступающих по набору определяемых элементов и метрологическим характеристикам.

Систематическая погрешность метода при уровне значимости α = 5 % по ГОСТ Р ИСО 5725-4 на всех определяемых уровнях массовых долей примесей в палладии незначима.

4.3 Прецизионность

Диапазон двух результатов 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 2 предел повторяемости r по ГОСТ Р ИСО 5725-6 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

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 указанного в таблице 2 предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ по ГОСТ Р ИСО 5725-3 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

Результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями (в соответствии с разделами 6—8 настоящего стандарта), могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела воспроизводимости R по ГОСТ Р ИСО 5725-1 в среднем не чаще одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

5 Требования

5.1 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методу анализа, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и обеспечению экологической безопасности осуществляются в соответствии с ГОСТ Р 52599.

5.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке и допущенные к самостоятельной работе на используемом оборудовании.

6 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Алюминий металлический по ГОСТ 11069.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Аргон газообразный или жидкий высшего сорта по ГОСТ 10157.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой, с рабочим диапазоном длин волн от 170 до 500 нм, с возможностью проведения процедуры коррекции фона, с аксиальным обзором плазмы.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Бария пероксид (бария перекись) особой чистоты по [1].

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности измерения не более ± 0,0003 г.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дополнительно очищенная перегонкой или пропусканием через ионообменные колонки.

Воронки лабораторные В-75-110 ХС по ГОСТ 25336 или полиэтиленовые.

Герметично закрывающиеся емкости полиэтиленовые, полипропиленовые или тефлоновые вместимостью 50, 500 см^3.

Железо восстановленное по [2].

Золото в слитках по ГОСТ 6835 или ГОСТ 28058 с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %.

Иридий в порошке по ГОСТ 12338 с массовой долей основного вещества не менее 99,97 %.

Кадмий по ГОСТ 1467.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1.
Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262, разбавленная 1:9.
Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1, 1:3, 1:5.
Кобальт по ГОСТ 123.
Колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770.
Кремния диоксид по ГОСТ 9428.
Магний по ГОСТ 804.
Марганец металлический по ГОСТ 6008.
Медь по ГОСТ 859.
Натрия гидроокись особой чистоты по ГОСТ 4328.
Никель по ГОСТ 849.
Олово по ГОСТ 860.
Печь муфельная с терморегулятором с температурой нагрева до 1000 °С.
Пипетки 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20 по ГОСТ 29169.
Платина аффинированная по ГОСТ Р 52245 или ГОСТ 31290 с массовой долей основного вещества не менее 99,98 %.
Родий в порошке по ГОСТ 12342 с массовой долей основного вещества не менее 99,97 %.
Рутений в порошке по ГОСТ 12343 с массовой долей основного вещества не менее 99,97 %.
Свинец высокой чистоты по ГОСТ 22861 или ГОСТ 3778.
Серебро в слитках по ГОСТ 6836 или ГОСТ 28595 с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %.
Скандий технический по [3].
Стаканы лабораторные В-1-600 ТХС по ГОСТ 25336.
Стаканы тефлоновые с крышками вместимостью от 50 до 100 $см^3$.
Стандартные образцы состава палладия ГСО 7615—99 (комплект Пд-36), ГСО 7331—96 (комплект Пд-28) или другие, не уступающие по составу элементов-примесей и точности.
Стекла часовые диаметром 65 мм или полиэтиленовые.
Ступка агатовая.
Сурьма по ГОСТ 1089.
Тигли корундовые.
Тигли стеклоуглеродные вместимостью 50 $см^3$.
Титан по ГОСТ 19807.
Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по [4].
Хром металлический по ГОСТ 5905.
Цинк по ГОСТ 3640.
Часы общего назначения.
Шкаф сушильный с температурой нагрева до 150 °С.
Электроплита с закрытой спиралью и регулируемой температурой нагрева до 300 °С.

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

7 Подготовка к анализу

7.1 Приготовление основных растворов

В приведенных ниже процедурах приготовления стандартных растворов указаны массы навесок материалов чистотой не ниже 99,96 %. В случае использования реактивов более низкой квалификации вводят поправку массы навески в соответствии с содержанием основного компонента, указанным в паспорте. Приготовленные растворы хранят не более одного года, за исключением раствора серебра по 7.1.2, который хранят не более одного месяца.

7.1.1 Растворы массовыми концентрациями родия, иридия, рутения 1 мг/$см^3$

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растирают в агатовой ступке с 5-кратным количеством пероксида бария до получения однородной массы. Полученную смесь переносят в корундовый тигель, ставят в холодную муфельную печь и спекают при температуре (950 ± 50) °С в течение 2—3 ч.

Тигель со спеком охлаждают до комнатной температуры, переносят в стакан вместимостью 600 $см^3$, спек смачивают водой и обрабатывают раствором соляной кислоты 1:1. Стакан нагревают до полного растворения спека, не доводя раствор до кипения. Охлажденный до комнатной температуры

раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Фильтр 5—6 раз промывают горячим раствором соляной кислоты 1:5.

При наличии на фильтре темного осадка его переносят в корундовый тигель вместе с фильтром, подсушивают на воздухе, помещают тигель в холодную муфельную печь, включают нагрев и прокаливают при температуре (750 ± 50) °С в течение 30—40 мин. Охлажденный остаток растирают с 1,0 г пероксида бария, спекают, растворяют, фильтруют, как описано выше.

Фильтраты объединяют, упаривают до объема 20—30 $см^3$, разбавляют водой до объема 250—300 $см^3$, нагревают до кипения и осаждают сульфат бария горячим раствором серной кислоты 1:9. Через 2—3 ч проверяют полноту осаждения сульфата бария, добавив несколько капель раствора серной кислоты 1:9. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, промывая осадок на фильтре горячим раствором соляной кислоты 1:5, затем 5—6 раз горячей водой. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:1 и перемешивают.

7.1.2 Раствор массовой концентрацией серебра 1 мг/$см^3$

Навеску серебра массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют в 20 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1 при нагревании. К раствору добавляют 100 $см^3$ соляной кислоты, нагревают до растворения осадка хлорида серебра. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:1 и перемешивают.

7.1.3 Растворы массовыми концентрациями платины, золота, алюминия, кобальта, олова, сурьмы, кадмия 1 мг/$см^3$

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют при нагревании в смеси соляной и азотной кислот 3:1. После растворения навесок и прекращения выделения бурых паров оксидов азота растворы упаривают до объема 3—5 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:5. Растворы охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 500 $см^3$ каждая, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

7.1.4 Растворы массовыми концентрациями свинца, железа, меди, никеля 1 мг/$см^3$

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, при нагревании растворяют в 50 $см^3$ раствора азотной кислоты 1:1. Растворы прогревают до удаления оксидов азота (прекращение выделения бурых паров), не доводя до кипения, охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 500 $см^3$ каждая, доводят объем до метки водой, перемешивают.

7.1.5 Растворы массовыми концентрациями цинка, хрома, марганца, магния, титана 1 мг/$см^3$

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании, не доводя до кипения. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 500 $см^3$ каждая, доводят объем до метки водой и перемешивают.

7.1.6 Раствор массовой концентрацией молибдена 1 мг/$см^3$

Навеску молибденовокислого аммония $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ массой 0,920 г растворяют в 50 $см^3$ горячей воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки водой, перемешивают.

7.1.7 Раствор массовой концентрацией бария 1 мг/$см^3$

Навеску хлористого бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) массой 0,889 г растворяют в 50 $см^3$ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

7.1.8 Раствор массовой концентрацией кальция 1 мг/$см^3$

Углекислый кальций ($CaCO_3$) высушивают до постоянной массы при температуре (100 ± 5) °С, отбирают навеску массой 1,249 г, растворяют в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:5. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

7.1.9 Раствор массовой концентрацией кремния 1 мг/$см^3$

В стеклоуглеродный тигель вместимостью 50 $см^3$ помещают 3,0 г гидроксида натрия и навеску диоксида кремния (SiO_2) массой 1,070 г. Тигель помещают в печь при температуре (450 ± 50) °С и сплавляют в течение 20 мин. Тигель вынимают из муфельной печи и охлаждают до комнатной температуры. В тигель добавляют 20 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают, содержимое тигля переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят объем до метки водой, перемешивают и сразу переносят в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

7.1.10 Раствор массовой концентрацией скандия 1 мг/см³

Навеску скандия массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, растворяют в 100 см³ соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки водой, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Допускается использование других методик приготовления основных растворов, а также использование готовых стандартных образцов растворов и аттестованных смесей, при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

7.2 Приготовление многоэлементных промежуточных растворов

7.2.1 **Раствор А:** В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ одноэлементных основных растворов, содержащих 1 мг/см³ платины, родия, иридия, рутения, золота, серебра. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:3, перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см³.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,5 мкг/см³.

7.2.2 **Раствор В:** В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ одноэлементных основных растворов, содержащих 1 мг/см³ меди, железа, никеля, кобальта, цинка, хрома, марганца, свинца. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см³.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,5 мкг/см³.

7.2.3 **Раствор С:** В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ одноэлементных основных растворов, содержащих 1 мг/см³ олова, сурьмы, алюминия, магния, бария, кадмия, молибдена, титана. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см³.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ± 0,5 мкг/см³.

7.2.4 **Раствор К:** В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ основных растворов, содержащих 1 мг/см³ кремния, кальция. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают, переливают для хранения в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Массовая концентрация кремния и кальция в растворе составляет 100,0 мкг/см³.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации элементов в растворе составляет ± 0,5 мкг/см³.

7.2.5 **Раствор Sc:** В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ основного раствора, содержащего 1 мг/см³ скандия. Объем раствора доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают, переливают для хранения в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость. Массовая концентрация скандия в растворе составляет 100,0 мкг/см³.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации скандия в растворе составляет ± 0,5 мкг/см³.

Раствор используют в качестве внутреннего стандарта.

7.2.6 Растворы, приготовленные по 7.2, хранят не более одного месяца.

7.3 Приготовление градуировочных образцов

7.3.1 Для определения примесей в палладии используют градуировочные образцы: растворы с массовой концентрацией определяемых элементов до 20 мкг/см³ с добавлением элемента внутреннего стандарта — скандия, приготовленные по 7.3.2, или растворы стандартных образцов состава палладия, приготовленные по 7.3.3.

7.3.2 В мерные колбы вместимостью 100 см³ пипетками отбирают аликвотные части промежуточных растворов согласно таблице 3, прибавляют по 2 см³ раствора Sc, доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и сразу переливают в герметично закрывающиеся полиэтиленовые, полипропиленовые или тефлоновые емкости. В нулевой раствор сразу добавляют 2 см³ раствора Sc, объем доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

Таблица 3 — Градуировочные образцы

Обозначение градуировочного образца	Обозначение промежуточного раствора	Вводимый объем промежуточного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов, $мкг/см^3$	Границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится абсолютная погрешность $\pm \Delta$, $мкг/см^3$
Нулевой	—	—	0	—
1авс	A, B, C	2,00	2,00	0,02
1к	К			
2авс	A, B, C	5,00	5,00	0,04
2к	К			
3авс	A, B, C	10,00	10,00	0,06
3к	К			
4авс	A, B, C	20,00	20,00	0,12
4к	К			

7.3.3 Для градуировки по стандартным образцам состава палладия выбирают два или более образца таким образом, чтобы значения массовых долей каждого определяемого элемента в анализируемом образце находились в пределах диапазона между наименьшим и наибольшим значениями массовых долей этого элемента в стандартных образцах.

От каждого стандартного образца навеску 1,0 г взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г и переводят ее в раствор по 8.1.2—8.1.4.

Растворы, приготовленные по 7.3, хранят не более 5 дней при комнатной температуре.

8 Проведение анализа

8.1 Отбор и подготовка проб

8.1.1 Отбор лабораторной пробы для анализа от слитка или порошка аффинированного палладия проводят в соответствии с процедурой по ГОСТ Р 52244. Лабораторную пробу палладия в виде порошка сушат в сушильном шкафу при температуре от 95 °С до 105 °С до постоянной массы.

8.1.2 От лабораторной пробы палладия отбирают две навески массой 1,0 г каждая, взвешивают с погрешностью не более ± 0,0003 г, помещают в тефлоновые стаканы вместимостью 100 $см^3$ каждый. При анализе палладия в виде порошка переходят к 8.1.3. При анализе палладия в виде стружки навеску предварительно очищают от поверхностных загрязнений. Для этого в стакан прибавляют 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 и кипятят в течение 5 мин. Раствор сливают и промывают навеску 6—7 раз водой по методу декантации.

8.1.3 В стакан добавляют 20 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот 3:1, закрывают крышкой и растворяют палладий при нагревании, не допуская кипения. После полного растворения навески раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 1 $см^3$ раствора Sc, объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

8.1.4 Одновременно с проведением анализа проб в тех же условиях проводят контрольный («холостой») опыт для внесения поправки в результаты анализа на чистоту реактивов.

Если градуировочные образцы приготовлены из стандартных образцов состава палладия, то контрольный опыт на чистоту реактивов не проводят при условии, что для растворения навесок стандартных образцов и анализируемых проб используют одни и те же растворы кислот.

8.2 Проведение измерений

8.2.1 Подготовку спектрометра к работе и работу на приборе проводят согласно инструкции по эксплуатации спектрометра. В программу измерений вводят таблицы концентраций градуировочных растворов, длины волн аналитических линий, точки коррекции фона, параметры плазмы.

Рекомендуемые длины волн аналитических линий приведены в таблице 4.

Допускается использование других аналитических линий, а также других элементов сравнения, при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

8.2.2 В плазму последовательно вводят градуировочные образцы и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов и внутреннего стандарта за вычетом фона (интенсивности, измеренной рядом с аналитической линией определяемого элемента и внутреннего стандарта). Для каждого раствора выполняют по три измерения, вычисляют среднее значение интенсивности.

Градуировочные образцы, приготовленные по 7.3.2, используют для построения графика в координатах: X — I_X/I_{Sc}, где X — массовая концентрация определяемого элемента в растворе для градуировки, мкг/см^3; I_X — интенсивность линии этого элемента за вычетом фона; I_{Sc} — интенсивность линии скандия (внутреннего стандарта) за вычетом фона.

Градуировочные образцы, приготовленные по 7.3.3, используют для построения графика в координатах: X — I_X, где X — массовая доля определяемого элемента в стандартном образце состава палладия, %; I_X — интенсивность линии этого элемента за вычетом фона.

Таблица 4 — Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Алюминий	396,152	Молибден	303,844
Барий	455,404	Никель	221,648
Железо	259,941	Олово	175,790
Золото	267,595	Платина	214,423
Иридий	239,118; 205,222	Родий	352,802
Кадмий	228,802	Рутений	240,272
Кальций	396,847	Свинец	217,000
Кобальт	228,616	Серебро	338,289
Кремний	251,612	Сурьма	217,581
Магний	279,553	Титан	338,376
Марганец	260,569	Хром	283,563
Медь	327,396	Цинк	213,856
Скандий (внутренний стандарт) — 361,384.			

8.2.3 При выполнении измерений последовательно вводят в плазму растворы контрольных опытов и анализируемых проб. Для каждого раствора выполняют по три измерения интенсивности аналитических линий (за вычетом фона) определяемых элементов, внутреннего стандарта; вычисляют средние значения интенсивностей или отношений интенсивностей. С помощью градуировочной характеристики находят значение массовой концентрации элемента в растворах анализируемой пробы и контрольного опыта (если использовались градуировочные образцы по 7.3.2) или сразу значение массовой доли элемента в пробе (если использовались градуировочные образцы по 7.3.3).

9 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

9.1 Массовую долю определяемого элемента в процентах вычисляют следующим образом.

9.1.1 Если градуировочные образцы готовили из стандартных образцов состава палладия по 7.3.3, то значение массовой доли определяемого элемента получают непосредственно из градуировочной характеристики.

9.1.2 Если градуировочные образцы готовили из промежуточных растворов по 7.3.2, то значение массовой доли определяемого элемента X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_X - C_к)V}{m\ 10000}, \qquad (2)$$

где C_X и $C_к$ — массовые концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе и растворе контрольного опыта соответственно, мкг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

9.1.3 Массовую концентрацию определяемого элемента в растворе контрольного опыта $C_к$ рассчитывают как среднеарифметическое значение двух результатов параллельных определений элемента в растворе контрольного опыта по 8.1.4.

9.2 Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 путем сопоставления абсолютного расхождения двух результатов параллельных определений r_k с пределом повторяемости r, приведенным в таблице 2.

Если r_k не превышает r, два результата параллельных определений признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают их среднеарифметическое значение.

Если r_k превышает r, проводят еще два параллельных определения. Если при этом диапазон четырех результатов параллельных определений ($X_{max} - X_{min}$) не превышает критический диапазон для $n = 4$, $CR_{0,95}$ (4), то за окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение четырех результатов параллельных определений.

Критический диапазон $CR_{0,95}$ (4) рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(4) = f(4)\, S_r, \qquad (3)$$

где $f(4) = 3,6$ — коэффициент критического диапазона для четырех параллельных определений;

S_r — стандартное отклонение повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

Если диапазон четырех результатов параллельных определений превышает $CR_{0,95}$ (4), то за окончательный результат анализа принимают медиану четырех результатов параллельных определений. При этом наименьшие разряды числовых значений результатов определений и числовых значений показателей точности должны быть одинаковыми.

10 Контроль точности результатов анализа

10.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости

При контроле промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени) абсолютное расхождение 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 $R_{I(TO)}$, указанный в таблице 2.

При контроле воспроизводимости абсолютное расхождение 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 2.

10.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа стандартных образцов состава палладия.

При контроле правильности абсолютное значение разности между результатом анализа и принятым опорным (аттестованным) значением массовой доли элемента-примеси в стандартном образце не должно превышать критического значения K.

Критическое значение K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta^2}, \qquad (4)$$

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

Δ — границы интервала абсолютной погрешности, соответствующие аттестованному значению массовой доли элемента-примеси в стандартном образце, %. Значения Δ приведены в таблице 2.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 6-09-03-462—78 — Бария перекись ос. ч. 6—2

[2] Технические условия ТУ 6-09-2227—81 — Железо металлическое восстановленное квалификации чистый. Технические условия

[3] Технические условия ТУ 48-4-483—87 — Скандий кристаллический. Технические условия

[4] Технические условия ТУ 6-09-1678—95 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

УДК 669.231:543.06:006.354 ОКС 77.120.99 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: аффинированный палладий, палладий в слитках, палладий в порошке, примеси, метод атомно-эмиссионного анализа, индуктивно связанная плазма, стандартные образцы состава, правильность метода анализа, прецизионность метода анализа, абсолютная погрешность, предел повторяемости, предел промежуточной прецизионности, предел воспроизводимости, контроль точности результатов анализа

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 17.08.2011. Подписано в печать 05.09.2011. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,58. Тираж 104 экз. Зак. 821.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник»,
117418 Москва, Нахимовский проспект, 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru