ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54313— 2018

ПАЛЛАДИЙ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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 15 ноября 2018 г. № 1010-ст

4 ВЗАМЕН ГОСТ Р 54313—2011

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2018

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 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Точность (правильность и прецизионность) метода 3
5.1 Показатели точности метода 3
5.2 Правильность 4
5.3 Прецизионность 4
6 Требования 4
7 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы 4
8 Подготовка к анализу 6
8.1 Приготовление основных растворов 6
8.2 Приготовление промежуточных растворов 7
8.3 Требования к маркировке и условиям хранения основных и промежуточных растворов 8
8.4 Приготовление градуировочных образцов 8
9 Проведение анализа 9
9.1 Отбор и подготовка проб 9
9.2 Проведение измерений 9
10 Расчет и оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа 10
11 Оформление результатов измерений 11
12 Контроль точности результатов анализа 11
12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости 11
12.2 Контроль правильности 11
Библиография 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПАЛЛАДИЙ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Palladium.
Method of atomic-emission analysis with inductively coupled plasma

Дата введения — 2019—04—01

1 Область применения

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

Настоящий стандарт устанавливает атомно-эмиссионный (с индуктивно связанной плазмой) метод определения примесей: алюминия, бария, железа, золота, иридия, кадмия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, платины, родия, рутения, свинца, серебра, сурьмы, титана, хрома и цинка в палладии.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.010 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 123 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 804 Магний первичный в чушках. Технические условия

ГОСТ 849 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859 Медь. Марки

ГОСТ 860 Олово. Технические условия

ГОСТ 1089 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1467 Кадмий. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3640 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3778 Свинец. Технические условия

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

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4530 Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия

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

ГОСТ 6008 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6835 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 6836 Серебро и сплавы на его основе. Марки

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

Издание официальное

ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11069 Алюминий первичный. Марки

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12338 Иридий в порошке. Технические условия

ГОСТ 12342 Родий аффинированный в порошке. Технические условия

ГОСТ 12343 Рутений в порошке. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19807 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки

ГОСТ 22861 Свинец высокой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 28058 Золото в слитках. Технические условия

ГОСТ 28595 Серебро в слитках. Технические условия

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ГОСТ 31290 Платина аффинированная. Технические условия

ГОСТ 31291 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

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

ГОСТ Р ИСО 5725-3 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочного стандарта в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины и определения по ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ 8.010 и ГОСТ Р 8.563.

4 Сущность метода

Метод анализа основан на возбуждении атомов пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности аналитической линии определяемого элемента при распылении предварительно переведенной в раствор пробы в плазму. Связь интенсивности линии с концентрацией элемента в растворе устанавливают с помощью градуировочной характеристики.

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

Таблица 1 — Диапазоны измерений массовых долей определяемых элементов

В процентах

Элемент	Диапазон измерения массовых долей	Элемент	Диапазон измерения массовых долей
Алюминий	От 0,0005 до 0,050 включ.	Молибден	От 0,0003 до 0,050 включ.
Барий	От 0,0003 до 0,050 включ.	Никель	От 0,0005 до 0,050 включ.
Железо	От 0,0005 до 0,050 включ.	Олово	От 0,0005 до 0,050 включ.
Золото	От 0,0005 до 0,050 включ.	Платина	От 0,0005 до 0,050 включ.
Иридий	От 0,0010 до 0,050 включ.	Родий	От 0,0005 до 0,050 включ.
Кадмий	От 0,0010 до 0,050 включ.	Рутений	От 0,0005 до 0,050 включ.
Кальций	От 0,0005 до 0,050 включ.	Свинец	От 0,0005 до 0,050 включ.
Кобальт	От 0,0005 до 0,050 включ.	Серебро	От 0,0005 до 0,050 включ.
Кремний	От 0,0005 до 0,050 включ.	Сурьма	От 0,0005 до 0,050 включ.
Магний	От 0,0005 до 0,050 включ.	Титан	От 0,0005 до 0,050 включ.
Марганец	От 0,0005 до 0,050 включ.	Хром	От 0,0005 до 0,050 включ.
Медь	От 0,0005 до 0,050 включ.	Цинк	От 0,0005 до 0,050 включ.

5 Точность (правильность и прецизионность) метода

5.1 Показатели точности метода

Показатели точности метода — границы интервала $\pm\Delta$, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится абсолютная погрешность результатов анализа, 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	Граница 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 значение показателей точности A_X, %, для результата анализа X находят методом линейной интерполяции и вычисляют по формуле

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

где $A_н$, $A_в$ — 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, %.

5.2 Правильность

Для оценки систематической погрешности данного метода определения всех элементов (примесей) в палладии использованы в качестве опорных аттестованные значения массовых долей элементов в государственных стандартных образцах состава палладия (комплект Пд–36) ГСО 7615—99.

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

5.3 Прецизионность

Диапазон 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 указанный в таблице 2 предел повторяемости r, установленный в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6, в среднем не более 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 $R_{I(TO)}$, установленного в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-3, в среднем не более одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

Результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями (в соответствии с разделами 6—10), могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела воспроизводимости R, установленного в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1, в среднем не более одного раза в 20 случаях при правильном использовании метода.

6 Требования

6.1 Общие требования, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и экологической безопасности — в соответствии с нормативными документами на общие требования к методам анализа драгоценных металлов и сплавов.

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

6.3 Отбор проб для анализа проводят в соответствии с технической документацией, принятой в установленном порядке.

7 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.

Спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой с возможностью проведения процедуры коррекции фона, с аксиальным обзором плазмы.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Бария пероксид (бария перекись) ос. ч по [1].

Весы по ГОСТ OIML R 76-1, обеспечивающие требуемую точность взвешивания.

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

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

Емкости герметично закрывающиеся полиэтиленовые, полипропиленовые или тефлоновые вместимостью 50, 500 $см^3$.

Железо восстановленное по [2].

Золото по ГОСТ 6835 или ГОСТ 28058.

Иридий в порошке по ГОСТ 12338.

Кадмий металлический по ГОСТ 1467.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Кислота азотная ос. ч по ГОСТ 11125 и разбавленная 1:1.

Кислота серная ос. ч по ГОСТ 14262 и разбавленная 1:9.

Кислота соляная ос. ч по ГОСТ 14261 и 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 гидрооксид особой чистоты по ГОСТ 4328.

Никель по ГОСТ 849.

Олово по ГОСТ 860.

Печь муфельная с терморегулятором с температурой нагрева не выше 1000 °С.

Пинцет медицинский.

Пипетки 2–2–1, 2–2–2, 2–2–5, 2–2–10, 2–2–20 по ГОСТ 29169.

Платина по ГОСТ 31290.

Родий в порошке по ГОСТ 12342.

Рутений в порошке по ГОСТ 12343.

Свинец высокой чистоты по ГОСТ 22861 или по ГОСТ 3778.

Серебро по ГОСТ 6836 или ГОСТ 28595.

Скандий технический по [3].

Стаканы В-1–600 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы тефлоновые с крышками вместимостью от 50 до 100 $см^3$.

Стандартные образцы (СО) состава палладия, образцы палладия с ранее установленными в данной лаборатории значениями содержания элементов-примесей (пробы с принятым опорным значением).

Стекла часовые.

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.

Шкаф сушильный с температурой нагрева не выше 150 °С.

Цинк по ГОСТ 3640.

Часы общего назначения.

Массовая доля основного вещества в используемых металлах и реактивах не менее 99,9 %, если не указано иное.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов при условии получения метрологических характеристик, не уступающих указанным в таблице 2.

8 Подготовка к анализу

8.1 Приготовление основных растворов

8.1.1 Растворы с массовыми концентрациями родия, иридия, рутения 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г, растирают в агатовой ступке с пятикратным 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 пять-шесть 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 от 20 до 30 см^3, разбавляют водой до объема от 250 до 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 пять-шесть раз горячей водой. Объем доводят до метки раствором соляной кислоты 1:1 и перемешивают.

8.1.2 Раствор с массовой концентрацией серебра 1 мг/см^3

Навеску серебра массой 0,2 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 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, объем доводят до метки раствором соляной кислоты 1:1 и перемешивают.

8.1.3 Растворы с массовой концентрацией платины, золота, алюминия, кобальта, олова, сурьмы, кадмия 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 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 от 3 до 5 см^3, прибавляют 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:5. Растворы охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 500 см^3, доводят объем до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

8.1.4 Растворы с массовой концентрацией свинца, железа, меди, никеля 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г, растворяют при нагревании 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, доводят объем до метки водой, перемешивают.

8.1.5 Раствор с массовой концентрацией цинка, хрома, марганца, магния, титана 1 мг/см^3

Навеску каждого металла массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 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, доводят объем до метки водой и перемешивают.

8.1.6 Раствор с массовой концентрацией молибдена 1 мг/см^3

Навеску молибденовокислого аммония [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$] массой (0,9200 ± 0,0002) г растворяют в 50 см^3 горячей воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой, перемешивают.

8.1.7 Растворы с массовой концентрацией бария 1 мг/см^3

Навеску хлористого бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) массой (0,8890 ± 0,0002) г растворяют в 50 см^3 воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

8.1.8 Раствор с массовой концентрацией кальция 1 мг/см^3

Углекислый кальций ($CaCO_3$) высушивают до постоянной массы при температуре (100 ± 5) °С, отбирают навеску массой (1,2490 ± 0,0002) г, растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:5. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, объем доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

8.1.9 Раствор с 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 (1,0700 ± 0,0002) г. Тигель помещают в печь при температуре (450 ± 50) °С и сплавляют в течение 20 мин. Тигель вынимают из муфеля 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, объем доводят до метки водой, перемешивают и сразу переносят в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

8.1.10 Раствор с массовой концентрацией скандия 1 мг/см^3

Навеску скандия массой 0,5 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г, растворяют в 100 см^3 соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, объем доводят до метки водой, перемешивают и переливают в герметично закрывающуюся полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

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

8.2 Приготовление промежуточных растворов

8.2.1 Раствор А

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

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ±0,5 мкг/см^3.

8.2.2 Раствор В

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 одноэлементных основных растворов, содержащих 1 мг/см^3 меди, железа, никеля, кобальта, цинка, хрома, марганца, свинца. Объем раствора до метки доводят раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ±0,5 мкг/см^3.

8.2.3 Раствор С

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 одноэлементных основных растворов, содержащих 1 мг/см^3 олова, сурьмы, алюминия, магния, бария, кадмия, молибдена, титана. Объем раствора до метки доводят раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают.

Массовая концентрация каждого из перечисленных элементов в растворе составляет 100,0 мкг/см^3.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации каждого элемента в растворе составляет ±0,5 мкг/см^3.

8.2.4 Раствор К

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 основных растворов, содержащих 1 мг/см^3 кремния, кальция. Объем раствора до метки доводят 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/см^3.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации элементов в растворе составляет ±0,5 мкг/см^3.

8.2.5 Раствор Sc

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ основного раствора, содержащего 1 $мг/см^3$ скандия. Объем раствора до метки доводят 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 $мкг/см^3$.

Предел абсолютной погрешности значения массовой концентрации скандия в растворе составляет ±0,5 $мкг/см^3$.

Раствор используют в качестве внутреннего стандарта.

8.3 Требования к маркировке и условиям хранения основных и промежуточных растворов

На емкостях с основными и промежуточными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием массовой концентрации элементов и даты приготовления.

Основные и промежуточные растворы хранят при комнатной температуре в герметично закрытых емкостях из пластика (полиэтилена, тефлона и др.). Срок хранения основных растворов — 1 год. Срок хранения промежуточных растворов — не более 1 мес при массовой концентрации элементов 100 $мкг/см^3$ и не более пяти дней при массовой концентрации элементов не более 20 $мкг/см^3$.

8.4 Приготовление градуировочных образцов

Для определения примесей в палладии используют градуировочные образцы: растворы с массовой концентрацией определяемых элементов не более 20 $мкг/см^3$ с добавлением элемента внутреннего стандарта — скандия, приготовленные по 8.4.1, или растворы стандартных образцов состава палладия, приготовленные по 8.4.2.

8.4.1 В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ пипетками отбирают аликвотные части промежуточных растворов согласно таблице 3, прибавляют по 2 $см^3$ 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 $см^3$ раствора Sc, доводят до метки раствором соляной кислоты 1:5, перемешивают и переливают в полиэтиленовую, полипропиленовую или тефлоновую емкость.

8.4.2 Для градуировки по стандартным образцам (СО) состава палладия выбирают два образца или более 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 СО.

От каждого СО навеску 1,0 г взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г и переводят ее в раствор по 9.1.2, 9.1.3.

Таблица 3 — Градуировочные образцы для определения примесей

Обозначение градуировочного образца	Обозначение промежуточного раствора	Вводимый объем каждого промежуточного раствора, $см^3$	Массовая концентрация элементов, $мкг/см^3$	Границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится абсолютная погрешность ±Δ, $мкг/см^3$
Нулевой	—	—	0	—
1авс	А, Б, С	2,00	2,00	0,02
1к	К			
2авс	А, Б, С	5,00	5,00	0,04
2к	К			
3авс	А, Б, С	10,00	10,00	0,06
3к	К			
4авс	А, Б, С	20,00	20,00	0,12
4к	К			

Примечание — Допускается для градуировки использовать СО состава палладия с содержанием определяемого компонента менее или более, чем в пробе, при условии, что зависимость интенсивности от концентрации определяемого компонента для СО и проб линейная.

9 Проведение анализа

9.1 Отбор и подготовка проб

9.1.1 Отбор лабораторной пробы для анализа от слитка или порошка палладия проводят в соответствии с процедурой, описанной в ГОСТ 31291. Лабораторную пробу палладия в виде порошка или губки сушат в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы.

9.1.2 От лабораторной пробы палладия отбирают по две навески массой 1,0000 г, фиксируя ее до четвертого знака после запятой, и помещают в тефлоновые стаканы вместимостью 50 или 100 $см^3$ каждый. При анализе палладия в виде порошка или губки переходят к процедурам, приведенным в 9.1.3. При анализе стружки палладия навеску предварительно очищают от поверхностных загрязнений. Для этого в стакан с навеской прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты 1:1 и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор сливают, промывают навеску шесть-семь раз водой декантацией.

9.1.3 В стакан с навеской добавляют 20 $см^3$ свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот 3:1, закрывают тефлоновой 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.

Полученный раствор поступает на измерение.

9.1.4 Одновременно с подготовкой проб в тех же условиях проводят не менее двух контрольных («холостых») опытов для внесения поправки в результаты анализа на чистоту реактивов.

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

9.2 Проведение измерений

9.2.1 Спектрометр готовят к работе согласно инструкции по эксплуатации прибора. В программу измерений вводят таблицы концентраций градуировочных растворов, длины волн аналитических линий, точки коррекции фона, параметры плазмы. Измерения начинают не менее чем через 30 мин после поджига плазмы для стабилизации условий измерения. Время предынтегрирования — 30 с, время интегрирования — не менее 5 с.

Длины волн аналитических линий, рекомендуемые для выполнения анализа, приведены в таблице 4.

Допускается использование других аналитических линий и условий измерения при условии получения показателей точности, не уступающих приведенным в таблице 2.

Таблица 4 — Длины волн аналитических линий

В нанометрах

Определяемый элемент	Длина волны	Определяемый элемент	Длина волны
Алюминий	396,152	Кобальт	228,616
Барий	405,404	Кремний	251,612
Железо	259,941	Магний	279,553
Золото	267,595	Марганец	260,569
Иридий	239,118; 205,222	Медь	327,396
Кадмий	228,802	Молибден	303,844
Кальций	396,847	Никель	221,648

Окончание таблицы 4

В нанометрах

Определяемый элемент	Длина волны	Определяемый элемент	Длина волны
Олово	175,790	Серебро	328,289
Платина	214,423	Сурьма	217,581
Родий	352,802	Титан	338,376
Рутений	240,272	Хром	293,563
Свинец	217,000	Цинк	213,856
Скандий (внутренний стандарт) — 361,384			

9.2.2 Для построения градуировочных зависимостей используют градуировочные образцы, приготовленные по 8.4.1 или 8.4.2.

При выполнении измерений последовательно вводят в плазму градуировочные образцы и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов и внутреннего стандарта за вычетом фона (интенсивности излучения спектра рядом с аналитической линией определяемого элемента и внутреннего стандарта). Для каждого раствора выполняют три измерения интенсивности аналитической линии каждого элемента и вычисляют среднее значение.

Градуировочные образцы, приготовленные по 8.4.1, 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 8.4.2, используют для построения графика в координатах: $X - I_X$, где X — массовая доля определяемого элемента в СО состава палладия, %; I_X — интенсивность линии этого элемента за вычетом фона.

9.2.3 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 8.4.1) или сразу значение массовой доли элемента в пробе (если использовались градуировочные образцы по 8.4.2).

Допускается использование метода постоянного градуировочного графика при условии получения показателей точности, не уступающих приведенным в таблице 2.

10 Расчет и оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

10.1 Массовую долю определяемого элемента X, %, вычисляют следующим образом.

Если растворы для градуировки приготовлены из СО состава палладия по 8.4.2, массовую долю определяемого элемента получают непосредственно из градуировочной зависимости.

Если растворы для градуировки приготовлены из растворов по 8.4.1, массовую долю определяемого элемента X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C - C_{к.о})V}{M} 10^{-4}, \quad (2)$$

где C — значение массовой концентрации определяемого элемента в анализируемом растворе, мкг/см^3;

$C_{к.о}$ — среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации элемента в растворах контрольного опыта, мкг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

M — масса навески пробы, г.

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

Если r_k не превышает r, результаты двух параллельных определений признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение этих результатов.

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

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

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

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

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

В том случае, когда диапазон четырех результатов параллельных определений превышает $CR_{0,95}(4)$, за окончательный результат анализа принимают медиану четырех результатов параллельных определений, если нормативными документами организации не предусмотрено иное.

11 Оформление результатов измерений

Результат анализа (измерений) представляют в виде:

$$(X \pm \Delta), \ P = 0,95,$$

где X — массовая доля определяемого элемента, %;

Δ — характеристика погрешности измерения массовой доли определяемого элемента при $P = 0,95$. Значения Δ приведены в таблице 2.

При этом численное значение результата анализа округляют до разряда, в котором записана последняя значащая цифра его погрешности.

12 Контроль точности результатов анализа

12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости

При контроле промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени) абсолютное значение разности 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 значение разности 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.

12.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа образцов для контроля (ОК): СО состава платины, либо контрольных проб, либо образцов для градуировки, приготовленных по 8.4. Образцы, применяемые для контроля правильности, не следует использовать для получения градуировочных зависимостей.

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

Критическое значение K вычисляют по формуле

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

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

Δ — значение границ интервала абсолютной погрешности, соответствующее опорному значению массовой доли элемента-примеси в ОК, %.

Значения Δ приведены в таблице 2.

Библиография

[1] ТУ 6-09-03-462–78 Бария перекись особой чистоты
[2] ТУ 8-09-22227–81 Железо металлическое восстановленное квалификации чистый. Технические условия
[3] ТУ 48-4-483–87 Скандий кристаллический. Технические условия
[4] ТУ 6-09-1678–95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя лента)

УДК 669.231:543.06.006.354 ОКС 77.120.99

Ключевые слова: палладий, палладий в слитках, палладий в порошке, примеси, методы анализа, атомно-эмиссионный метод 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

БЗ 6—2018/89

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 19.11.2018. Подписано в печать 06.12.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru