ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ГОСТ Р 54335— 2011**

# ПАЛЛАДИЙ

## Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра

**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»), Открытым акционерным обществом «Приокский завод цветных металлов»

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 24 июня 2011 г. № 145-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 . . . . . 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 . . . . . 3
5.3 Прецизионность . . . . . 3
6 Требования . . . . . 4
6.1 Общие требования и требования безопасности . . . . . 4
6.2 Требования к квалификации исполнителей . . . . . 4
7 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы . . . . . 4
8 Отбор и подготовка проб . . . . . 4
9 Подготовка оборудования к проведению измерений . . . . . 5
10 Проведение измерений . . . . . 5
11 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа . . . . . 6
12 Контроль точности результатов анализа . . . . . 6
12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости . . . . . 6
12.2 Контроль правильности . . . . . 6
Библиография . . . . . 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

# ПАЛЛАДИЙ

## Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра

Palladium. Method of spark atomic-emission analysis

**Дата введения — 2011—11—01**

## 1 Область применения

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

Стандарт устанавливает атомно-эмиссионный (с искровым возбуждением спектра) метод определения содержания примесей: алюминия, бария, висмута, вольфрама, железа, золота, иттрия, иридия, кадмия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, осмия, платины, родия, рутения, свинца, серы, серебра, сурьмы, теллура, титана, фосфора, хрома, цинка, циркония в аффинированном палладии. Требования к химическому составу аффинированного палладия в слитках и порошке установлены в ГОСТ Р 52244 и ГОСТ 31291.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) 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 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 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования*

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008: с 01.01.2010 — в части вновь разрабатываемых и модернизируемых весов; с 01.01.2013 — в части весов, разработанных до 01.01.2010.

**Издание официальное**

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

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 ИСО 5725-1, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361 и рекомендациям [1].

## 4 Сущность метода

Метод анализа основан на испарении и возбуждении атомов пробы в искровом разряде, фотоэлектрической регистрации спектра, измерении интенсивности аналитических линий определяемых элементов-примесей и фона и последующем определении содержания примесей по градуировочным характеристикам. Метод позволяет определять массовую долю элементов-примесей в диапазонах, приведенных в таблице 1, с показателями точности метода анализа, приведенными в таблице 2.

Таблица 1 — Диапазоны определения массовых долей элементов-примесей

В процентах

| Наименование элемента | Диапазон определения массовых долей | Наименование элемента | Диапазон определения массовых долей |
|---|---|---|---|
| Алюминий | От 0,0004 до 0,060 включ. | Никель | От 0,0003 до 0,030 включ. |
| Барий | От 0,0005 до 0,010 включ. | Олово | От 0,0003 до 0,020 включ. |
| Висмут | От 0,0002 до 0,0050 включ. | Осмий | От 0,0010 до 0,010 включ. |
| Вольфрам | От 0,0005 до 0,0050 включ. | Платина | От 0,0010 до 0,10 включ. |
| Железо | От 0,0010 до 0,10 включ. | Родий | От 0,0010 до 0,10 включ. |
| Золото | От 0,0004 до 0,050 включ. | Рутений | От 0,0010 до 0,10 включ. |
| Иттрий | От 0,0005 до 0,0050 включ. | Свинец | От 0,0005 до 0,020 включ. |
| Иридий | От 0,0010 до 0,10 включ. | Сера | От 0,0003 до 0,050 включ. |
| Кадмий | От 0,0003 до 0,010 включ. | Серебро | От 0,0004 до 0,030 включ. |
| Кальций | От 0,0004 до 0,020 включ. | Сурьма | От 0,0004 до 0,010 включ. |
| Кобальт | От 0,0003 до 0,010 включ. | Теллур | От 0,0010 до 0,010 включ. |
| Кремний | От 0,0004 до 0,040 включ. | Титан | От 0,0005 до 0,0050 включ. |
| Магний | От 0,0003 до 0,030 включ. | Фосфор | От 0,0006 до 0,050 включ. |
| Марганец | От 0,0002 до 0,010 включ. | Хром | От 0,0003 до 0,025 включ. |
| Медь | От 0,0004 до 0,030 включ. | Цинк | От 0,0004 до 0,010 включ. |
| Молибден | От 0,0005 до 0,0050 включ. | Цирконий | От 0,0005 до 0,060 включ. |
| Мышьяк | От 0,0010 до 0,010 включ. | | |

## 5 Точность (правильность и прецизионность) метода

### 5.1 Показатели точности метода

Показатели точности метода: границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится абсолютная погрешность результатов анализа (приписанная погрешность) $\Delta$, стандартные отклонения повторяемости $S_r$ и промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ и предела воспроизводимости $R$ по ГОСТ Р ИСО 5725-3 — в зависимости от массовой доли определяемого элемента-примеси приведены в таблице 2.

### 5.2 Правильность

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

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

### 5.3 Прецизионность

5.3.1 Диапазон ($X_{макс} - X_{мин}$) четырех 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 критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ для $n = 4$ в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

5.3.2 В пределах одной лаборатории два результата анализа одной и той же пробы, полученные (в соответствии с разделами 7—10 настоящего стандарта) разными операторами с использованием одного и того же оборудования в разные дни, могут различаться с превышением указанного в таблице 2 предела промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

5.3.3 Результаты анализа одной и той же пробы, полученные двумя лабораториями (в соответствии с разделами 7—10 настоящего стандарта), могут различаться с превышением предела воспроизводимости $R$, указанного в таблице 2, в среднем не чаще одного раза в 20 случаях.

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

В процентах

| Уровень массовых долей определяемых элементов | Границы интервала абсолютной погрешности $\pm \Delta$ | Стандартное отклонение повторяемости $S_r$ | Критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ | Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$ | Предел промежуточной прецизионности $R_{I(TO)}$ | Предел воспроизводимости $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0002 | 0,0001 | 0,00006 | 0,0002 | 0,00007 | 0,0002 | 0,0002 |
| 0,0003 | 0,0002 | 0,00008 | 0,0003 | 0,00010 | 0,0003 | 0,0004 |
| 0,0005 | 0,0004 | 0,0001 | 0,0005 | 0,0002 | 0,0005 | 0,0006 |
| 0,0008 | 0,0006 | 0,0002 | 0,0007 | 0,0003 | 0,0007 | 0,0008 |
| 0,0010 | 0,0009 | 0,0003 | 0,0009 | 0,0004 | 0,0010 | 0,0012 |
| 0,0020 | 0,0018 | 0,0005 | 0,0018 | 0,0008 | 0,0021 | 0,0025 |
| 0,0030 | 0,0022 | 0,0007 | 0,0024 | 0,0009 | 0,0024 | 0,0029 |
| 0,0050 | 0,0040 | 0,0012 | 0,0040 | 0,0016 | 0,0040 | 0,0050 |
| 0,010 | 0,007 | 0,002 | 0,007 | 0,003 | 0,007 | 0,008 |
| 0,020 | 0,010 | 0,003 | 0,010 | 0,004 | 0,011 | 0,013 |
| 0,030 | 0,013 | 0,004 | 0,016 | 0,008 | 0,023 | 0,028 |
| 0,050 | 0,019 | 0,006 | 0,021 | 0,009 | 0,025 | 0,030 |
| 0,10 | 0,03 | 0,007 | 0,03 | 0,012 | 0,03 | 0,04 |

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по следующей 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 показателей точности, соответствующие нижнему и верхнему уровню массовых долей определяемых элементов, между которыми находится результат анализа;

$C_н$, $C_в$ — значения нижнего и верхнего уровней массовых долей элементов, между которыми находится результат;

$X$ — результат анализа.

## 6 Требования

### 6.1 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методу анализа, требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и обеспечению экологической безопасности — по ГОСТ Р 52599.

### 6.2 Требования к квалификации исполнителей

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

## 7 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

Оптический эмиссионный спектрометр с искровым источником возбуждения спектра и рабочим диапазоном длин волн 120—700 нм.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 и весы по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,01 г.

Фрезерный станок.

Пресс и пресс-форма диаметром 40 мм.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157.

Лоскут ткани типа бязь.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота соляная ос. ч. по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Стаканы стеклянные вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Стандартные образцы состава палладия ГСО 7615—99 или другие, не уступающие по составу элементов-примесей и точности.

Образцы для контроля.

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

## 8 Отбор и подготовка проб

Отбор лабораторной пробы для анализа от слитков или порошка аффинированного палладия проводят в соответствии с ГОСТ Р 52244. Требования к размерам и массе проб определяются в зависимости от используемого спектрометра. Пробы поступают на анализ в виде слитков, стержней, пластин, ленты, стружки и порошка. Поверхность стержней и пластин должна быть плоской и обработанной резанием или шлифовкой, поверхность ленты должна быть гладкой и без отслоений. Пробы в виде слитков, стержней, пластин протирают тканью, смоченной спиртом. Пробы в виде ленты, стружки кипятят в растворе соляной кислоты, разбавленной 1:1, в течение 3—5 мин для удаления поверхностных загрязнений. Полученный раствор сливают, пробы промывают 6—7 раз дистиллированной водой декантацией и высушивают на воздухе. От пробы в виде стружки или порошка отбирают навеску 20—30 г и прессуют усилием, равным 500 кН, в таблетку.

## 9 Подготовка оборудования к проведению измерений

Спектрометр подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Рекомендуемый режим работы спектрометра:

частота разрядов — 300 Гц;

емкость — 2—5 мкФ;

индуктивность — 130 мкГн;

продувка аргоном — 3 с.

Длины волн аналитических линий, фона и линии внутреннего стандарта, рекомендуемые для выполнения анализа, приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Длины волн аналитических линий

В нанометрах

| Наименование определяемого элемента | Длина волны аналитической линии | Наименование определяемого элемента | Длина волны аналитической линии |
|---|---|---|---|
| Алюминий | 396,153 | Никель | 361,939 |
| Барий | 455,404 | Олово | 175,790 |
| Висмут | 306,772 | Осмий | 581,812 |
| Вольфрам | 400,875 | Платина | 531,890 |
| Железо | 371,994; 259,940 | Родий | 343,489 |
| Золото | 267,595 | Рутений | 349,894 |
| Иттрий | 371,290 | Свинец | 405,782; 283,307 |
| Иридий | 351,365 | Сера | 180,731 |
| Кадмий | 228,802 | Серебро | 338,289 |
| Кальций | 422,673 | Сурьма | 206,838 |
| Кобальт | 345,351 | Теллур | 185,720; 214,275 |
| Кремний | 288,160 | Титан | 498,173 |
| Магний | 285,213 | Фосфор | 178,287 |
| Марганец | 403,499 | Хром | 425,435 |
| Медь | 324,754 | Цинк | 213,856; 334,502 |
| Молибден | 386,411 | Цирконий | 343,823 |
| Мышьяк | 189,042; 234,984 | Палладий, внутренний стандарт | 292,249 |
| Фон | 200,860 | | |

Примечание — Допускается использование других режимов работы и аналитических линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

## 10 Проведение измерений

Для получения градуировочной зависимости последовательно закрепляют в ячейке искрового разряда стандартные образцы состава палладия и по заложенной в спектрометре программе проводят измерение интенсивности аналитических линий определяемых элементов, фона и линии внутреннего стандарта. Для градуировки выбирают три и более стандартных образцов состава палладия таким образом, чтобы значение содержания каждого определяемого элемента-примеси в анализируемой пробе находилось внутри диапазона между наибольшим и наименьшим значениями массовых долей этого элемента в стандартных образцах. Для каждого стандартного образца выполняют измерения в четырех различных точках поверхности.

Градуировочные зависимости получают в координатах: среднее значение интенсивности аналитических линий определяемых элементов для четырех точек поверхности образца — массовая доля определяемого элемента в стандартном образце.

Измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов, фона и линии внутреннего стандарта в четырех точках поверхности анализируемой пробы и образцов для контроля (ОК). По заложенной в спектрометре программе с использованием градуировочных зависимостей получают четыре результата параллельных определений в анализируемой пробе.

## 11 Оценка приемлемости результатов параллельных определений и получение окончательного результата анализа

Приемлемость результатов параллельных определений оценивают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 путем сопоставления диапазона этих результатов ($X_{макс} - X_{мин}$) с критическим диапазоном $CR_{0,95}(4)$, значения которого приведены в таблице 2 или рассчитаны по формуле (1).

Если диапазон четырех результатов параллельных определений ($X_{макс} - X_{мин}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95}(4)$, все результаты признают приемлемыми и за окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение четырех результатов параллельных определений.

Если диапазон четырех результатов параллельных определений превышает $CR_{0,95}(4)$, проводят еще четыре параллельных определения.

Критический диапазон $CR_{0,95}(8)$ рассчитывают по следующей формуле

$$CR_{0,95}(n) = Q(P, n)S_r, \quad (2)$$

где $n$ — число параллельных определений;

$Q(P, n)$ — коэффициент, зависящий от числа $n$ результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности $P = 0,95$. Для восьми параллельных определений $Q(P, n) = 4,29$;

$S_r$ — стандартное отклонение повторяемости, приведенное в таблице 2.

Если для полученных восьми результатов параллельных определений значение ($X_{макс} - X_{мин}$) не превышает критический диапазон $CR_{0,95}(8)$, то в качестве окончательного результата анализа принимают среднеарифметическое значение восьми результатов параллельных определений. В противном случае в качестве окончательного результата анализа принимают медиану восьми результатов параллельных определений. При этом наименьшие разряды числовых значений результатов определений и числовые значения показателей точности должны быть одинаковыми.

## 12 Контроль точности результатов анализа

### 12.1 Контроль промежуточной прецизионности и воспроизводимости

При контроле промежуточной прецизионности (с учетом влияющих факторов времени, оператора) 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 или рассчитанный по формуле (1).

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 или рассчитанный по формуле (1).

### 12.2 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа стандартных образцов (СО) и образцов для контроля (ОК) состава палладия. Образцы, используемые для контроля правильности, не должны использоваться для получения градуировочных зависимостей.

При контроле правильности разность между результатом анализа и принятым опорным (аттестованным) значением содержания элемента-примеси в СО не должна превышать критическое значение $K$.

Критическое значение $K$ рассчитывают по следующей формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{ат}^2 + \Delta^2}, \quad (3)$$

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

$\Delta$ — значение показателя точности результата анализа, соответствующее аттестованному значению СО или ОК.

## Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2003 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа

УДК 669.231:543.06:006.354 ОКС 39.060 В59

Ключевые слова: аффинированный палладий, палладий в слитках, палладий в порошке, методы анализа, примеси, атомно-эмиссионный метод анализа, искровое возбуждение спектра, искровой разряд, 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 *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 02.08.2011. Подписано в печать 23.08.2011. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,88. Тираж 89 экз. Зак. 760.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.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