ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55079— 2012

СТАЛЬ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

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 Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 ноября 2012 г. № 777-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном 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 (gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 Общие требования 3
5 Аппаратура и реактивы 3
6 Подготовка и проведение анализа 3
7 Обработка результатов 7
8 Контроль точности результатов анализа 8
9 Протокол испытаний 8
Приложение А (обязательное) Значения показателей и пределов повторяемости, промежуточной прецизионности, воспроизводимости и нормативы контроля правильности (% масс.) при доверительной вероятности $P = 0,95$ 10
Приложение Б (рекомендуемое) Рекомендуемые аналитические линии 13
Приложение В (рекомендуемое) Рекомендуемые разбавления и соответствующие им концентрации градуировочных растворов 14
Приложение Г (справочное) Поправочные коэффициенты, выраженные в содержании определяемого элемента (массовой доле, %), эквивалентного 1 массовой доле в процентах мешающего элемента 15
Библиография 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СТАЛЬ

Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой

Steel.
Method of inductively coupled plasma atomic-emission analysis

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектрометрический метод определения массовой доли элементов в углеродистых, легированных, высоколегированных сталях.

1.2 Диапазоны определения массовой доли элементов в сталях приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Диапазон определяемой массовой доли, %	Определяемый элемент	Диапазон определяемой массовой доли, %
Кремний	От 0,01 до 5,0	Алюминий	От 0,01 до 5,0
Марганец	От 0,01 до 5,0	Вольфрам	От 0,01 до 5,0
Хром	От 0,01 до 30	Молибден	От 0,005 до 5,0
Никель	От 0,01 до 30	Ванадий	От 0,005 до 2,0
Кобальт	От 0,01 до 5,0	Титан	От 0,005 до 5,0
Медь	От 0,01 до 5,0	Цирконий	От 0,01 до 0,50

Стандарт применим для определения массовой доли элементов в анализируемых растворах как с использованием, так и без использования внутреннего стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

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 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 54569—2011 Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа

Издание официальное

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 123—98 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859—2014 Медь. Марки

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

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

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

ГОСТ 6552—80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9428—73 Реактивы. Кремний ($\overline{IV}$) оксид. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки

ГОСТ 12349—83 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама

ГОСТ 13610—79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 17746—96 Титан губчатый. Технические условия

ГОСТ 18289—78 Реактивы. Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного стекла. Общие технические условия

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

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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 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 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 ИСО 5725-4, методическим инструкциям [1], рекомендациям по межгосударственной стандартизации [2]—[4], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **интенсивность спектральных линий:** Мощность, излучаемая единицей объема вещества в интервале длин волн, соответствующем полной ширине данной спектральной линии.

3.2 **аналитический сигнал:** Сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием элемента и регистрируемой в ходе анализа материала.

3.3 **градуировочная характеристика:** Функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания элемента, выраженная в виде формулы, графика или таблицы.

3.4 **норматив контроля:** Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов измерения соответствующим (или не соответствующим) установленным требованиям.

4 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

5 Аппаратура и реактивы

Спектрометрическая установка, состоящая из спектрометра (многоканального или последовательного сканирующего), источника возбуждения, высокочастотного генератора, измерительной электронной системы и компьютера. Если спектрометр последовательного типа измерения имеет устройство для одновременного измерения линии внутреннего стандарта, то можно использовать способ с применением внутреннего стандарта.

Аргон по ГОСТ 10157.

Посуда стеклянная: цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770.

Пипетки стеклянные градуированные по ГОСТ 29227.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Стаканы, колбы, воронки из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908.

Стаканы стеклянные вместимостью 100, 150, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Весы по ГОСТ Р 53228.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота соляная (HCL) по ГОСТ 3118, раствор 1:1; 1:9.

Кислота азотная (HNO_3) по ГОСТ 4461, раствор 1:1.

Кислота серная (H_2SO_4) по ГОСТ 4204, раствор 1:1; 1:15; 1:5.

Кислота ортофосфорная (H_3PO_4) по ГОСТ 6552.

Смесь кислот: $HCl : HNO_3 : H_3PO_4 : H_2O = 2: 1: 1: 2$.

Кислота фтористоводородная (HF) по ГОСТ 10484.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610.

Кремния ($\overline{IV}$) оксид по ГОСТ 9428.

Алюминий первичный по ГОСТ 11069.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Никель металлический по ГОСТ 849.

Хром металлический по ГОСТ 5905.

Титан губчатый по ГОСТ 17746.

Ванадий и молибден металлические по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

Медь металлическая по ГОСТ 859.

Циркония ($\overline{IV}$) оксид хлорид 8-водный по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

Кобальт металлический по ГОСТ 123.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) по ГОСТ 18289.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый десятиводный ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) по ГОСТ 4199.

Иттрия окись по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

Все реактивы должны иметь квалификацию х. ч. или ч. д. а.

6 Подготовка и проведение анализа

6.1 Приготовление градуировочных растворов

6.1.1 Приготовление основных градуировочных растворов, содержащих 1 мг/$см^3$ определяемых элементов (растворы А)

Во всех описанных ниже случаях, кроме отмеченных особо, растворение проводят в химических стаканах вместимостью 200—250 $см^3$ при нагревании. Стаканы должны быть накрыты часовым стеклом. В мерную колбу растворы переносят только после охлаждения. Навески вещества для приготовления стандартных растворов определяемых элементов взвешивают с точностью до 0,1 мг.

6.1.1.1 Раствор ванадия

1 г металлического ванадия растворяют в 40 $см^3$ разбавленной 1:1 HNO_3, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

6.1.1.2 Раствор молибдена

1 г порошка металлического молибдена растворяют в 100 $см^3$ смеси HNO_3:H_2O_2 = 1:1. Смесь осторожно приливают небольшими порциями. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 50 $см^3$ концентрированной HNO_3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.3 Раствор вольфрама

1,7942 г вольфрамовокислого натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в небольшом объеме воды, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор содержит 1 мг/$см^3$ вольфрама. Титр полученного раствора устанавливают гравиметрическим методом по ГОСТ 12349.

6.1.1.4 Раствор титана

1 г металлического титана растворяют в 100 $см^3$ разбавленной 1:5 H_2SO_4. После растворения добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до обесцвечивания раствора и выпаривают до появления густых белых паров. Добавляют воду и повторяют выпаривание дважды. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки пятипроцентным раствором H_2SO_4.

6.1.1.5 Раствор циркония

3,5322 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ разбавленной 1:1 HCl, при нагревании и перемешивании доливают раствор водой до объема 1 $дм^3$. Раствор содержит 1 г/$дм^3$ циркония ($\underline{IV}$).

6.1.1.6 Раствор кремния

0,5348 г свежепрокаленного при 1000 °С — 1100 °С оксида кремния SiO_2 сплавляют в платиновом тигле с 2,5 г Na_2CO_3 (безводной) при 1100 °С в течение 5 мин. Плав выщелачивают в воде при умеренном нагревании, прибавляют 2,5 г NaOH и разбавляют водой до 250 $см^3$. Раствор хранят в полиэтиленовой или фторопластовой посуде.

6.1.1.7 Раствор меди

1 г металлической меди растворяют в 50 $см^3$ разбавленной 1:1 HNO_3, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.8 Раствор алюминия

1 г металлического алюминия растворяют в 50 $см^3$ разбавленной 1:1 HCl, погружая в стакан для растворения крышку от платинового тигля для ускорения растворения, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.9 Раствор кобальта

1 г металлического кобальта растворяют в 50 $см^3$ разбавленной 1:1 HNO_3, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 75 $см^3$ концентрированной HNO_3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.10 Раствор хрома

1 г металлического хрома растворяют в 50 $см^3$ разбавленной 1:1 HCl, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.11 Раствор никеля

1 г металлического никеля растворяют в 50 $см^3$ разбавленной 1:1 HNO_3, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 75 $см^3$ концентрированной HNO_3, доводят до метки водой и перемешивают.

6.1.1.12 Раствор марганца

1 г металлического марганца растворяют в 20 $см^3$ разбавленной 1:1 HNO_3, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 75 $см^3$ концентрированной HNO_3, доводят до метки водой и перемешивают.

6.1.1.13 Раствор железа

1 г металлического железа растворяют в 20 $см^3$ разбавленной 1:1 HCl с добавлением 2—3 $см^3$ концентрированной HNO_3, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.1.14 Раствор иттрия (внутренний стандарт)

Навеску 1,270 г окиси иттрия чистотой более 99,98 % переносят в стакан вместимостью 500 $см^3$ и растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Примечания

1 Допускается использовать в качестве основных стандартных растворов растворы ГСО состава водных растворов катионов.

2 Растворы с меньшей концентрацией получают разбавлением соответствующей аликвотной части основного раствора в мерной колбе.

6.1.2 Приготовление градуировочных растворов, содержащих 10 мкг/см^3 определяемых элементов (растворы Б)

Растворы Б готовят разбавлением основных градуировочных растворов А в 100 раз. Для этого в колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 раствора А и доводят до метки раствором соляной кислоты 1:9.

6.2 Подготовка прибора к проведению анализа

Подготовку прибора к измерению проводят в соответствии с рекомендациями производителя и инструкцией по эксплуатации и обслуживанию прибора. Для конкретного типа прибора оптимальные параметры спектрометра и расход аргона устанавливают экспериментально в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность и стабильность определения массовых долей элементов. Прибор должен обеспечивать получение метрологических характеристик в соответствии с требованиями, приведенными в таблице А.1 (приложение А). Рекомендуемые аналитические линии определяемых элементов приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

6.3 Установление градуировочных характеристик

Установление градуировочных характеристик проводят в соответствии с процедурой, регламентированной математическим обеспечением спектрометра.

Градуировочные характеристики устанавливают по серии из 5—6 градуировочных растворов, концентрация которых охватывает интервал измеряемых массовых долей элементов. Для этого в колбы вместимостью 100 или 200 см^3 вводят необходимые объемы основных растворов определяемых элементов (6.1) и доводят до метки раствором соляной кислоты (1:9) (таблица В.1, приложение В).

При использовании внутреннего стандарта в каждую колбу вводят 1 см^3 раствора иттрия концентрацией 1 мг/см^3.

Массовые доли определяемых элементов, соответствующие их содержанию в стали, для нижних и верхних точек градуировочных характеристик приведены в таблице 2.

Таблица 2

Верхняя точка градуировочного графика			Нижняя точка градуировочного графика		
Определяемый элемент	Содержание элемента в пробе, % масс.	Объем раствора А, см^3	Определяемый элемент	Содержание элемента в пробе, % масс.	Объем раствора Б, см^3
Zr	0,5	0,5	Mo, V, Ti	0,005	0,5
V	2,0	2,0			
Si, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Al, W, Mo, Ti	5,0	5,0	Si, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Al, W, Zr	0,01	1,0
Ni*, Cr*	30	30			
* Для содержания никеля и хрома в сталях свыше 5 % масс.					

Для каждого раствора выполняют не менее трех измерений интенсивности аналитической линии определяемого элемента на выбранной длине волны. Средние значения интенсивности используют для расчета параметров градуировочных характеристик в соответствии с математическим обеспечением прибора.

Примечание — Если линейность градуировочных характеристик подтверждена, то в практической работе можно использовать только два раствора, отвечающих верхней и нижней границам определяемых диапазонов (таблица 2).

Одновременно с установлением градуировочных характеристик проводят количественный учет взаимных спектральных влияний на выбранные аналитические линии определяемых элементов. Поправочные коэффициенты, учитывающие спектральные наложения, вводят в память компьютера и используют при вычислении результата анализа.

Если программное обеспечение прибора не предусматривает расчет поправочных коэффициентов спектральных наложений, то их расчет проводят самостоятельно и вносят поправки в окончательный результат анализа.

Примечание — В приложении Г для справочных целей приводится таблица Г.1, в которой приведены примеры поправочных коэффициентов, учитывающих спектральные наложения.

6.4 Приготовление растворов анализируемой пробы и ГСО

6.4.1 Приготовление раствора проб сталей с содержанием определяемых элементов менее 5 % масс., вольфрама менее 1 % масс. и титана менее 0,5 % масс.

Навеску пробы массой 0,1000 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 150—200 $см^3$, приливают 20 $см^3$ раствора HCl 1:1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Осторожно приливают 1 $см^3$ HNO_3 и упаривают полученный раствор до объема 10 $см^3$. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло дистиллированной водой. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если при растворении пробы остается нерастворимый осадок, то раствор пробы фильтруют в мерные колбы вместимостью 200 $см^3$ через фильтр «белая лента», промывают осадок на фильтре вначале небольшими порциями горячего раствора HCl 2:100 до исчезновения желтой окраски фильтра, а затем горячей водой. Помещают фильтры в платиновые тигли. Высушивают, озоляют при температуре ~ 800 °С. Полученный остаток сплавляют при 1000 °С с 1—1,5 г смеси $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 2:1. Плав выщелачивают при умеренном нагревании раствором HCl 1:9. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

6.4.2 Приготовление раствора проб сталей с содержанием определяемых элементов более 5 % масс., вольфрама менее или равным 5 % масс. и титана менее или равным 5 % масс.

Навеску пробы массой 0,1000 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 150—200 $см^3$, приливают 20 $см^3$ смеси кислот: $HCl:HNO_3:H_3PO_4:H_2O = 2:1:1:2$, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой.

Примечания

1 Если после растворения пробы остается нерастворимый осадок, поступают, как в 6.4.1.

2 При использовании метода анализа с внутренним стандартом к растворам проб добавляют по 1 $см^3$ раствора иттрия.

6.4.3 Приготовление раствора государственного стандартного образца (ГСО)

Растворение навески ГСО, близкого по химическому составу к анализируемой пробе, проводят в соответствии с 6.4.1 или 6.4.2.

6.5 Приготовление раствора контрольного опыта

Параллельно с растворением проб и ГСО, выполняя все операции растворения и используя те же количества реактивов, готовят раствор контрольного опыта («холостой раствор») для учета загрязнения реактивов определяемыми элементами. При этом вместо навески пробы берут рассчитанное количество карбонильного железа.

6.6 Приготовление рекалибровочных растворов

Растворы для контроля стабильности градуировочных характеристик (многоэлементные рекалибровочные растворы) — раствор № 1 (раствор для контроля стабильности по верхней точке градуировочного графика) и раствор № 2 (для контроля стабильности по нижней точке калибровочного графика) готовят с каждой серией анализируемых проб.

Состав многоэлементных рекалибровочных растворов можно ограничить только теми элементами, определение которых проводят в конкретном анализе.

При необходимости, если это обусловлено требованиями математического обеспечения спектрометра, в качестве раствора № 2 может быть использован раствор контрольного опыта.

Примечания

1 При приготовлении многоэлементных растворов следует учитывать возможные межэлементные спектральные наложения. В этом случае следует приготовить несколько растворов № 1 (например, № 1а, № 1б и т.д.) для контроля стабильности по верхней точке, содержащие элементы, не имеющие взаимных спектральных наложений.

2 При использовании метода анализа с внутренним стандартом к рекалибровочным растворам добавляют по 1 см^3 раствора иттрия.

6.6.1 Приготовление рекалибровочных растворов при анализе сталей с содержанием определяемых элементов менее или равным 5 % масс., вольфрама менее 1 % масс. и титана менее 0,5 % масс.

Операции, описанные в 6.4.1, проводят для двух навесок карбонильного железа по 0,09 г. В зависимости от способа растворения образцов стали полученные растворы карбонильного железа переносят в колбы вместимостью 100 или 200 см^3. При приготовлении рекалибровочных растворов для нижней (раствор № 1) и верхней (раствор № 2) точек градуировочной характеристики в каждую из двух колб вносят соответствующие объемы стандартных растворов определяемых элементов, как указано в таблице 2.

6.6.2 Приготовление рекалибровочных растворов при анализе сталей с содержанием определяемых элементов более 5 % масс., вольфрама менее или равным 5 % масс. и титана менее или равным 5 % масс.

Операции, описанные в 6.4.2, проводят для двух навесок карбонильного железа по 0,05 г. Полученные растворы карбонильного железа переносят в колбы вместимостью 200 см^3. Для получения рекалибровочных растворов для нижней (раствор № 1) и верхней (раствор № 2) точек градуировочной характеристики в каждую из двух колб вносят соответствующие объемы стандартных растворов определяемых элементов, как указано в таблице 2, учитывая, что содержание хрома и никеля в рекалибровочном растворе № 2 должно соответствовать их содержанию в пробе стали.

6.7 Измерение содержания определяемых элементов в пробе

6.7.1 Контроль стабильности градуировочных характеристик

Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляют перед началом проведения анализа по процедуре, предусмотренной математическим обеспечением прибора, и повторяют (при необходимости) через каждые 30—40 мин в процессе проведения анализа. Для контроля стабильности по нижней точке градуировочного графика используют раствор № 2, а для контроля стабильности по верхней точке — раствор № 1.

Если расхождение между полученным результатом и содержанием определяемых элементов в градуировочных растворах превышает допускаемое значение δ (таблица А.1, приложение А), измерения повторяют. Если и при повторных измерениях расхождение превышает допускаемое значение, осуществляют корректировку градуировочной зависимости.

Примечание — В зависимости от математического обеспечения спектрометра для контроля стабильности по нижней точке может быть использован раствор «холостого опыта».

6.7.2 Анализ растворов проб

Растворы анализируемых проб последовательно вводят в источник возбуждения и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов. В соответствии с программой, управляющей спектрометром, для каждого раствора выполняют по три параллельных измерения интенсивности и вычисляют среднее значение. С помощью градуировочной зависимости находят содержание определяемого элемента в растворе пробы.

После каждого измерения распылительную систему промывают раствором HCl 1:9.

7 Обработка результатов

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески, в том случае, если расхождение между результатами не превышает предел повторяемости r, приведенный в таблице А.1 (приложение А).

При невыполнении этого условия проводят повторный анализ. Если и при повторном анализе это требование не выполняется, результаты анализа признают неверными, анализ прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение характеристики погрешности результата анализа, приведенной в таблице А.1 (приложение А).

8 Контроль точности результатов анализа

8.1 Контроль повторяемости (сходимости)

Контроль повторяемости проводят в соответствии с разделом 7.

При контроле повторяемости (сходимости) абсолютное значение разности двух результатов параллельных определений не должно превышать предел повторяемости (сходимости) *r*, т. е. должно выполняться условие (с вероятностью *P* = 0,95):

$$|X_1 - X_2| \le r .$$

Значения предела *r* приведены в таблице А.1 (приложение А).

При повторном несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

8.2 Контроль промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами: оператор и время

При контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных разными операторами в разное время, не должно превышать предел промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности $R_{I(TO)}$, т.е. с вероятностью *P* = 0,95 должно выполняться условие:

$$|X_1 - X_2| \le R_{I(TO)} .$$

Значения предела $R_{I(TO)}$ приведены в таблице А.1 (приложение А).

Если указанное соотношение не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

8.3 Контроль воспроизводимости

Результаты, полученные в двух лабораториях, признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает предела воспроизводимости *R* (таблица А.1, приложение А).

8.4 Контроль правильности результатов анализа

Контроль правильности результатов анализа проводят с помощью стандартных образцов, методом добавок или другими методами, предусмотренными ГОСТ 28473. В качестве контрольных образцов можно использовать не применяемые для градуировки стандартные образцы, близкие по составу к анализируемой пробе. Анализ растворов контрольных образцов проводят для двух параллельных навесок по 6.7.

Абсолютное значение расхождения между результатом анализа контрольного (стандартного) образца *X* и принятым опорным (аттестованным) значением $X_{ат}$ не должно превышать значение δ:

$$|X - X_{ат}| \le \delta .$$

Значения норматива δ приведены в таблице А.1 (приложение А).

Если указанное соотношение не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

9 Протокол испытаний

Результаты измерений оформляют протоколом, записью в журнале или регистрируют на электронных носителях.

Протокол испытаний должен содержать:

- информацию о лаборатории, дате проведения испытаний;
- сведения об испытуемом материале;
- сведения об отборе проб;
- сведения об идентификации пробы;

- ссылку на метод измерения;
- результаты испытаний.

Совместно с результатом измерений C может быть приведена характеристика погрешности Δ (таблица А.1, приложение А) или расширенная неопределенность U измерений:

$$C \pm \Delta \text{ или } C \pm U.$$

Примечание — Расширенная неопределенность измерений U — параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине. Расширенную неопределенность рассчитывают по следующей формуле

$$U = k \cdot u, \quad (1)$$

где k — коэффициент охвата, равный 2;

u — стандартная неопределенность измерений, равная σ_R.

Приложение А
(обязательное)

Значения показателей и пределов повторяемости, промежуточной прецизионности, воспроизводимости и нормативы контроля правильности (% масс.) при доверительной вероятности $P = 0,95$

σ_r — стандартное отклонение повторяемости (сходимости);

$\sigma_{I(TO)}$ — стандартное отклонение промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами: оператор и время);

σ_R — стандартное отклонение воспроизводимости;

$\pm\Delta$ — предел абсолютной погрешности анализа ($\Delta = 1,96\sigma_R$);

r_2 — предел повторяемости (сходимости) результатов измерений для двух (трех) параллельных определений ($r_2 = 2,77\sigma_r$);

$R_{I(TO)}$ — предел промежуточной прецизионности (с изменяющимися факторами: оператор и время) ($R_{I(TO)} = 2,77\sigma_{I(TO)}$);

R — предел воспроизводимости ($R = 2,77\sigma_R$);

δ — норматив контроля правильности результатов анализа и стабильности градуировочной характеристики ($\delta = 1,44\sigma_R$).

Таблица А.1 — В массовых процентах

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний	σ_r	$\sigma_{I(TO)}$	σ_R	$\pm\Delta$	R	$R_{I(TO)}$	R	δ
Si	0,01—0,02	0, 011	0,0013	0,0016	0,003	0,003	0,004	0,005	0,0023
	0,02—0,05	0,0018	0,0021	0,0025	0,005	0,005	0,006	0,007	0,004
	0,05—0,10	0,0030	0,0036	0,0043	0,008	0,008	0,010	0,012	0,006
	0,10—0,20	0,0050	0,0060	0,0071	0,014	0,014	0,016	0,020	0,010
	0,20—0,50	0,0077	0.0092	0,011	0,022	0,022	0,026	0,03	0,016
	0,50—1,0	0,011	0,013	0,016	0,03	0,03	0,04	0,05	0,023
	1,0—2,0	0,015	0,018	0,022	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03
	2,0—5,0	0,025	0,029	0,035	0,07	0,07	0,08	0,10	0,05
Mn	0,01—0,02	0,0008	0,0010	0,0012	0,0024	0,0024	0,0028	0,003	0,0017
	0,02—0,05	0,0014	0,0017	0,002	0,004	0,004	0,005	0,006	0,0029
	0,10—0,20	0,0025	0,0030	0,0036	0,007	0,007	0,009	0,010	0,005
	0,20—0,50	0,0043	0,0051	0,0061	0,012	0,012	0,014	0,017	0,009
	0,50—1,0	0,0067	0,0080	0,0095	0,019	0,019	0,022	0,027	0,014
	1,0—2,0	0,0091	0,011	0,013	0,025	0,025	0,03	0,04	0,019
	2,00—5,00	0,013	0,016	0,019	0,04	0,04	0,05	0,05	0,027
Ni	0,010—0,020	0,0011	0,0013	0,0015	0,0029	0,0029	0,004	0,004	0,0022
	0,020—0,05	0,0018	0,0021	0,0025	0,005	0,005	0,006	0,007	0,004
	0,05—0,10	0,0027	0,0033	0,0039	0,008	0,008	0,009	0,011	0,006
	0,10—0,20	0,0046	0,0055	0,0065	0,013	0,013	0,015	0,018	0,009
	0,20—0,50	0,0070	0,0084	0,01	0,020	0,020	0,024	0,028	0,014
	0,50—1,0	0,011	0,013	0,015	0,029	0,029	0,04	0,04	0,022
	1,0—2,0	0,014	0,017	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,029

Продолжение таблицы А.1

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний	σ_r	$\sigma_{l(TO)}$	σ_R	$\pm\Delta$	R	$R_{l(TO)}$	R	δ
	2,0—5,0	0,023	0,028	0,033	0,07	0,07	0,08	0,09	0,05
	5,0—10,0	0,032	0,039	0,046	0,09	0,09	0,11	0,13	0,07
	10,0—30,0	0,046	0,055	0,065	0,13	0,13	0,15	0,18	0,09
Cr	0,01—0,02	0,0011	0,0013	0,0015	0,0029	0,0029	0,004	0,004	0,0022
	0,02—0,05	0,0018	0,0021	0,0025	0,005	0,005	0,006	0,007	0,004
	0,05—0,10	0,0025	0,0030	0,0036	0,007	0,007	0,009	0,010	0,005
	0,10—0,20	0,0039	0,0046	0,0055	0,011	0,011	0,013	0,015	0,008
	0,20—0,50	0,0062	0,0074	0,0088	0,017	0,017	0,021	0,025	0,013
	0,50—1,0	0,0084	0,0101	0,012	0,024	0,024	0,028	0,03	0,017
	1,0—2,0	0,013	0,015	0,018	0,04	0,04	0,04	0,05	0,026
	2,0—5,0	0,020	0,024	0,028	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04
	5,0—10,0	0,027	0,033	0,039	0,08	0,08	0,09	0,11	0,06
	10,0—30,0	0,057	0,068	0,081	0,16	0,16	0,19	0,23	0,12
W	0,01—0,02	0,0015	0,0018	0,0022	0,004	0,004	0,005	0,006	0,0032
	0,02—0,05	0,0028	0,0034	0,0040	0,008	0,008	0,009	0,011	0,006
	0,05—0,10	0,0046	0,0055	0,0065	0,013	0,013	0,015	0,018	0,009
	0,10—0,20	0,0070	0,0084	0,010	0,020	0,020	0,024	0,028	0,014
	0,20—0,50	0,011	0,013	0,016	0,03	0,03	0,04	0,05	0,023
	0,50—1,0	0,015	0,018	0,022	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03
	1,0—2.0	0,022	0,026	0,031	0,06	0,06	0,07	0,09	0,05
	2,0—5,0	0,036	0,043	0,051	0,10	0,10	0,12	0,14	0,07
Mo	0,005—0,01	0,0008	0,0009	0,0011	0,0022	0,0022	0,0026	0,003	0,0016
	0,01—0,02	0,0012	0,0014	0,0017	0,003	0,003	0,004	0,005	0,0024
	0,02—0,05	0,0020	0,0024	0,0028	0,006	0,006	0,007	0,008	0,004
	0,05—0,10	0,0030	0,0036	0,0043	0,008	0,008	0,010	0,012	0,006
	0,10—0,20	0,0044	0,0053	0,0063	0,012	0,012	0,015	0,018	0,009
	0,20—0,50	0,0077	0,0092	0,011	0,022	0,022	0,026	0,03	0,016
	0,50—1,0	0,012	0,014	0,017	0,03	0,03	0,04	0,05	0,024
	1,0—2,0	0,017	0,020	0,024	0,05	0,05	0,06	0,07	0,04
	2,0—5,0	0,028	0,034	0,04	0,08	0,08	0,09	0,11	0,06
V	0,005—0,01	0,0008	0,0010	0,0012	0,0024	0,0024	0,0028	0,003	0,0017
	0,01—0,02	0,0013	0,0015	0,0018	0,004	0,004	0,004	0,005	0,0026
	0,02—0,05	0,0022	0,0026	0,0031	0,006	0,006	0,007	0,009	0,005
	0,05—0,10	0,0033	0,0039	0,0047	0,009	0,009	0,011	0,013	0,007
	0,10—0,20	0,0049	0,0059	0,007	0,014	0,014	0,016	0,020	0,010
	0,20—0,50	0,0084	0,0101	0,012	0,024	0,024	0,028	0,03	0,017
	0,50—1,0	0,013	0,015	0,018	0,04	0,04	0,04	0,05	0,026
	1,0—2,0	0,019	0,023	0,027	0,05	0,05	0,06	0,08	0,04
	2,0—5,0	0,032	0,039	0,046	0,09	0,09	0,11	0,13	0,07
Cu	0,01—0,02	0,0011	0,0013	0,0016	0,003	0,003	0,004	0,005	0,0023

Окончание таблицы А.1

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний	σ_r	$\sigma_{l(TO)}$	σ_R	$\pm\Delta$	R	$R_{l(TO)}$	R	δ
	0,02—0,05	0,0020	0,0024	0,0028	0,006	0,006	0,007	0,008	0,004
	0,05—0,10	0,0031	0,0037	0,0044	0,008	0,009	0,010	0,012	0,006
	0,10—0,20	0,0047	0,0056	0,0067	0,013	0,013	0,016	0,019	0,010
	0,20—0,50	0,0084	0,0101	0,012	0,024	0,024	0,028	0,03	0,017
	0,50—1,0	0,013	0,015	0,018	0,04	0,04	0,04	0,05	0,026
	1,0—2,0	0,020	0,024	0,028	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04
	2,0—5,0	0,036	0,043	0,051	0,10	0,10	0,12	0,14	0,07
Al	0,01—0,02	0,0015	0,0018	0,0022	0,004	0,004	0,005	0,006	0,003
	0,02—0,05	0,0025	0,0029	0,0035	0,007	0,007	0,008	0,01	0,005
	0,05—0,10	0,0052	0,0062	0,0074	0,015	0,015	0,017	0,021	0,011
	0,10—0,20	0,011	0,013	0,015	0,029	0,029	0,04	0,04	0,022
	0,20—0,50	0,015	0,018	0,022	0,04	0,04	0,05	0,06	0,032
	0,50—1,0	0,022	0,026	0,031	0,06	0,06	0,07	0,09	0,05
	1,0—2,0	0,032	0,038	0,045	0,09	0,09	0,11	0,13	0,06
	2,0—5,0	0,050	0,060	0,071	0,14	0,14	0,17	0,20	0,10
Ti	0,005—0,01	0,0008	0,0009	0,0011	0,0022	0,0022	0,0026	0,003	0,0016
	0,01—0,02	0,0012	0,0014	0,0017	0,003	0,003	0,004	0,005	0,0024
	0,02—0,05	0,0020	0,0024	0,0029	0,006	0,006	0,007	0,008	0,004
	0,05—0,10	0,0037	0,0045	0,0053	0,010	0,010	0,012	0,015	0,008
	0,10—0,20	0,0063	0,0076	0,009	0,018	0,018	0,021	0,025	0,013
	0,20—0,50	0,011	0,013	0,015	0,029	0,029	0,04	0,04	0,022
	0,50—1,0	0,014	0,017	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,029
	1,0—2,0	0,020	0,024	0,028	0,06	0,06	0,07	0,08	0,04
	2,0—5,0	0,032	0,038	0,045	0,09	0,09	0,11	0,13	0,07
Co	0,01—0,02	0,0009	0,0011	0,0013	0,0025	0,0025	0,003	0,003	0,0019
	0,02—0,05	0,0015	0,0018	0,0022	0,004	0,004	0,005	0,006	0,003
	0,05—0,10	0,0032	0,0039	0,0046	0,009	0,009	0,011	0,013	0,007
	0,10—0,20	0,0060	0,0071	0,0085	0,017	0,017	0,020	0,024	0,012
	0,20—0,50	0,0091	0,011	0,013	0,025	0,025	0,03	0,04	0,019
	0,50—1,0	0,013	0,016	0,019	0,04	0,04	0,05	0,05	0,027
	1,0—2,0	0,019	0,023	0,027	0,05	0,06	0,06	0,08	0,04
	2,0—5,0	0,030	0,036	0,043	0,08	0,08	0,10	0,12	0,06
Zr	0,01—0,02	0,0015	0,0018	0,0021	0,004	0,004	0,005	0,006	0,0030
	0,02—0,05	0,0027	0,0032	0,0038	0,007	0,008	0,009	0,011	0,006
	0,05—0,10	0,0041	0,0049	0,0058	0,011	0,011	0,014	0,016	0,008
	0,10—0,20	0,0064	0,0076	0,0091	0,018	0,018	0,021	0,025	0,013
	0,20—0,50	0,011	0,013	0,016	0,03	0,03	0,04	0,05	0,023

Примечание — Нормы точности согласованы с требованиями ГОСТ Р 54569—2011.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Рекомендуемые аналитические линии

Таблица Б.1

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм
Si	288,16; 251,61; 259,37
Mn	293,3; 257,61
Ni	231,60; 221,65; 232,0
Cr	267,71; 205,55; 206,15
Ti	334,9; 336,12; 337,28
V	292,4; 309,31; 310,23
Mo	202,03; 203,84; 204,59
W	207,91; 218,94
Cu	324,75; 327,4; 224,7
Al	394,40; 396,1; 309,27
Zr	343,82; 339,20; 257,14
Co	228,62; 238,89
Nb	316,34; 319,50; 309,42

Приложение В
(рекомендуемое)

Рекомендуемые разбавления и соответствующие им концентрации градуировочных растворов

Таблица В.1

Содержание определяемого элемента, % масс.	Вместимость колбы — 100 $см^3$			Вместимость колбы — 200 $см^3$		
	Концентрация градуировочного раствора, $мкг/см^3$	Объем градуировочного раствора А, $см^3$	Объем градуировочного раствора Б, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора, $мкг/см^3$	Объем градуировочного раствора А, $см^3$	Объем градуировочного раствора Б, $см^3$
0,005	0,05	—	0,5	0,025	—	0,5
0,01	0,10	—	1,0	0,05	—	1,0
0,10	1,00	—	10,0	0,50	—	10,0
0,50	5,00	0,5	—	2,50	0,5	—
1,00	10,0	1,0	—	5,00	1,0	—
5,00	50,0	5,0	—	25,0	5,0	—
10,0	—	—	—	50,0	—	—
30,0	—	—	—	150	30,0	—

Приложение Г
(справочное)

Поправочные коэффициенты, выраженные в содержании определяемого элемента (массовой доле, %), эквивалентного 1 массовой доле в процентах мешающего элемента

Таблица Г.1

Определяемый элемент (аналитическая линия), нм	Мешающий элемент (спектральная линия), нм	Поправочный коэффициент, массовая доля, %
Al (I 396,15)	Ce (II 396,14) Mo (II 396,15) Zr (II 396,16)	0,006 0,018 0,005
Cr (II 286,26)	Ti (II 286,23) Fe (I 286,25) V (I 286,24)	0,008 0,0002 0,001
Cu (I 327,39)	Ti (327,40) Ce (II 327,39)	0,0008 0,0004
Ni (II 231,60)	Co (II 231,62) Al (231,75)	0,008 0,002
Mo (II 202,03)	Al (202,28)	0,0005
Si (I 288,16)	Al (II 288,16)	0,008

Пример — В анализируемом растворе образца стали было найдено 0,54 массовой доли (%) Ni и 4,88 массовой доли (%) Al. Определение Ni проводилось по аналитической линии 231,60 нм. Окончательный результат содержания Ni в пробе: 0,54 – 0,002 × 4,88 = 0,53 массовой доли в процентах.

Библиография

[1] Методические инструкции МИ 1317—2004 — Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29—99 — Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2010 — Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 91—2009 — Государственная система обеспечения единства измерений. Совместное использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерения». Общие принципы

УДК 669.14:620.196.2:006.354 ОКС 77.140.30 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: сталь, атомно-эмиссионный анализ, индуктивно связанная плазма

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *К.Л. Чубанов*

Сдано в набор 23.03.2016. Подписано в печать 31.03.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 34 экз. Зак. 922.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru