ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СТАЛЬ И ЧУГУН

Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектральный метод определения кальция

Издание официальное

БЗ 12—2000/410

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 14 августа 2002 г. № 304-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Погрешность измерения 1
5 Аппаратура, реактивы, растворы 2
6 Подготовка к проведению анализа 3
7 Проведение анализа 4
8 Обработка результатов. 4

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СТАЛЬ И ЧУГУН

Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектральный метод определения кальция

Steel and cast iron.
Atomic emission nith inductively coupled plasma spectral method of calcium determination

Дата введения 2003—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектральный метод определения массовой доли кальция в углеродистых, легированных, высоколегированных сталях и чугунах в диапазоне 0,001 % — 0,10 %.

Метод основан на измерении интенсивности эмиссии атомов кальция при введении раствора пробы в источник возбуждения.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

4 Погрешность измерения

Погрешность измерения приведена в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля кальция	Норма погрешности результатов анализа Δ	Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей погрешности результатов анализа $\sigma_к$
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0008	0,00035
Св. 0,002 до 0,005 »	0,0016	0,00074
» 0,005 » 0,01 »	0,0026	0,0012
» 0,01 » 0,02 »	0,004	0,0022
» 0,02 » 0,05 »	0,007	0,0030
» 0,05 » 0,10 »	0,012	0,0052

Издание официальное

Предельная погрешность результата анализа рассчитана при уровне доверительной вероятности $P = 0,95$.

Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей измерения рассчитано при уровне доверительной вероятности $P = 0,85$.

5 Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрометрическая установка, состоящая из спектрометра (многоканального или сканирующего последовательного), штатива возбуждения, высокочастотного генератора, измерительной электронной системы и компьютера.

Аргон по ГОСТ 10157.

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

Колбы мерные из фторопласта 4МБ вместимостью 100 см^3.

Цилиндры и стаканы из фторопласта.

Примечание — Вся используемая посуда должна быть тщательно промыта горячей хлористоводородной кислотой (1:2), а затем бидистиллированной водой (водопроводную воду для промежуточного полоскания не применяют).

Весы лабораторные 2-го и 3-го классов точности.

Вода бидистиллированная по ГОСТ 4517 или эквивалентной степени чистоты (хранят в полиэтиленовой посуде).

Железо, ос.ч., с массовой долей кальция не более 0,0005 %.

Кислота хлористоводородная по ГОСТ 14261, дополнительно очищенная и разбавленная 1:2 и 1:9.

Для очистки кислоты в эксикатор наливают хлористоводородную кислоту, на подставку помещают стакан из полиэтилена или фторопласта, наполненный бидистиллированной или деионизированной водой. Соотношение объемов воды и кислоты должно быть 1:6. Эксикатор плотно закрывают крышкой. Полученный таким образом раствор хлористоводородной кислоты, свободной от примесей кальция, плотностью 1,15 можно использовать примерно через 4 дня. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде.

Диэтиловый эфир (этиловый эфир медицинский) по нормативному документу.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Кислота азотная, ос.ч., по ГОСТ 11125.

Кислота фтористоводородная, ос.ч., высшей категории.

Кислота хлорная, х.ч.

Кальция карбонат, ос.ч.

Стандартные растворы кальция.

5.1 Приготовление стандартных растворов кальция

5.1.1 Раствор А: 0,250 г карбоната кальция, высушенного при температуре 100 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе до комнатной температуры, помещают в стакан, осторожно добавляют 10 см^3 хлористоводородной кислоты (1:2), накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора А содержит 100 мкг кальция. Хранят раствор в герметично закрытой полиэтиленовой посуде.

5.1.2 Раствор Б: вносят 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 5 см^3 хлористоводородной кислоты (1:9), доливают до метки водой и перемешивают. В 1 см^3 раствора Б содержится 10 мкг кальция. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

5.1.3 Раствор В: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 5 см^3 раствора А, добавляют 5 см^3 хлористоводородной кислоты (1:9), доливают до метки водой и перемешивают. В 1 см^3 раствора В содержится 5 мкг кальция. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

6 Подготовка к проведению анализа

6.1 Подготовку прибора к измерениям проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и обслуживанию прибора. Инструментальные параметры прибора и расходы трех потоков аргона устанавливают в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения кальция.

6.2 Установление градуировочных характеристик проводят по раствору В (5.1.3) и раствору хлористоводородной кислоты (1:9). Для каждого раствора выполняют не менее пяти измерений интенсивностей аналитической линии кальция при длине волны 393,37 нм (или 396,847 нм). По средним значениям интенсивностей вычисляют параметры градуировочных характеристик. Массовую долю кальция в растворе В выражают в процентах, соответствующих навеске пробы (0,10 % для навески массой 0,5000 г). Параметры градуировочных характеристик записывают в память компьютера.

Примечание — Допускается применять другие методы определения параметров градуировочных характеристик, если это предусмотрено математическим обеспечением прибора.

6.3 Навеску пробы массой 0,5000 г, предварительно промытую в диэтиловом эфире или этиловом спирте и высушенную, растворяют одним из двух способов.

Способ 1: навеску помещают во фторопластовый стакан, добавляют 15 $см^3$ хлористоводородной кислоты, накрывают фторопластовой крышкой и растворяют при умеренном нагревании. Затем раствор слегка охлаждают и добавляют 3—5 $см^3$ азотной кислоты. После прекращения бурного вспенивания добавляют 5 $см^3$ хлорной кислоты и 3—5 $см^3$ фтористоводородной кислоты. Продолжают умеренное нагревание до выделения густых белых паров хлорной кислоты.

Предупреждение: хлорная кислота может взрываться в присутствии аммиака, паров азотной кислоты и любых органических реактивов.

Раствор охлаждают, омывают стенки стакана водой и продолжают нагревание до прекращения выделения паров хлорной кислоты. Соли растворяют в 5 $см^3$ хлористоводородной кислоты, добавляют 20 $см^3$ воды и нагревают до кипения. Горячий раствор профильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ через фильтр средней плотности, предварительно промытый 5—6 раз горячей хлористоводородной кислотой (1:2) и несколько раз бидистиллированной водой. Осадок на фильтре промывают горячей хлористоводородной кислотой (1:9), добавляя ее небольшими порциями до полного отмывания фильтра от солей железа, а затем несколько раз небольшими объемами горячей воды. Фильтр отбрасывают. Раствор в мерной колбе доводят до метки и перемешивают.

Способ 1 следует использовать при анализе чугунов и углеродистых сталей.

Способ 2: навеску пробы помещают во фторопластовый стакан, добавляют 15 $см^3$ хлористоводородной кислоты, накрывают фторопластовой крышкой и растворяют при умеренном нагревании. Затем раствор слегка охлаждают, добавляют 3—5 $см^3$ азотной кислоты и вновь нагревают до кипения. После полного растворения пробы выпаривают раствор до влажных солей и добавляют 5 $см^3$ хлористоводородной кислоты и 20 $см^3$ воды. После полного растворения солей переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

6.4 Параллельно с растворением пробы, выполняя все операции методики и используя те же количества реактивов, проводят растворение навески карбонильного железа (0,5000 г). Используют этот раствор в качестве раствора контрольного опыта для внесения поправки в результаты анализа на содержание кальция в реагентах.

6.5 Приготовление растворов, используемых для контроля стабильности градуировочных характеристик

6.5.1 Три навески железа массой по 0,5 г помещают во фторопластовые стаканы, добавляют по 15 $см^3$ хлористоводородной кислоты и по 5 $см^3$ азотной кислоты, накрывают фторопластовыми крышками и растворяют при умеренном нагревании. После полного растворения железа выпаривают раствор до влажных солей, добавляют по 5 $см^3$ хлористоводородной кислоты и по 20 $см^3$ воды, доводят до кипения, охлаждают и переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ каждая.

6.5.2 В три мерные колбы, содержащие растворы железа, приготовленные, как описано в 6.5.1, вводят указанные в таблице 2 объемы стандартного раствора Б, доводят до метки водой и перемешивают.

Таблица 2

Номер раствора	Массовая доля кальция, %	Объем стандартного раствора Б, $см^3$	Массовая концентрация кальция, $мкг/см^3$	Массовая доля кальция в растворе в пересчете на навеску пробы 0,5000 г, %
1	От 0,001 до 0,10 включ.	0	0	0
2	» 0,001 » 0,020 »	10	1	0,02
3	Св. 0,020 » 0,10 »	50	5	0,10

Полученные таким образом растворы 1, 2 и 3 используют при контроле стабильности градуировочных характеристик.

Примечание — Необходимо уравнять матричный состав растворов, используемых для контроля стабильности градуировочных характеристик, с составом анализируемых образцов при содержании в последних: хрома и никеля — более 10 %; марганца, ванадия, титана и меди — более 5 %; вольфрама, алюминия и кобальта — более 2 %.

С этой целью растворы 1, 2, 3 готовят, как описано в 6.5.1, вводя кроме навески железа навески других металлов в количествах, соответствующих их содержанию в анализируемом образце.

Общая сумма навесок не должна превышать (0,50±0,01) г. Далее — как указано в 6.5.2.

Растворы 1 и 2 используют для контроля стабильности градуировочных характеристик при анализе материалов с массовой долей кальция до 0,02 %, а растворы 1 и 3 используют соответственно при анализе материалов с массовой долей кальция от 0,02 % до 0,10 %.

Растворы, используемые для контроля стабильности градуировочных характеристик, готовят для каждой партии анализируемых проб.

Примечание — Для подготовки всей серии растворов анализируемых образцов, контрольного опыта и растворов 1, 2, 3 используют реактивы из одной партии.

7 Проведение анализа

7.1 Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляют по процедуре, предусмотренной математическим обеспечением прибора, перед началом проведения анализа. Для контроля стабильности по нижней точке градуировочного графика используют раствор 1, а для контроля стабильности по верхней точке градуировочного графика — растворы 2 и 3 при анализе сталей с массовыми долями кальция, указанными в таблице 1. Для этого выполняют 3—5 измерений интенсивностей кальция, распыляя в плазму соответствующие растворы.

Примечание — Допускается применение других способов контроля стабильности градуировочных характеристик, предусмотренных программными обеспечениями приборов.

7.2 Измерение массовой доли кальция для каждого раствора анализируемых проб проводят следующим образом. Распыляя в плазму соответствующий раствор, выполняют по три параллельных измерения, средний результат которых будет являться одним определением массовой доли кальция в пробе.

7.3 Измерение массовой доли кальция в растворе контрольного опыта проводят, как описано в 7.2.

7.4 После каждого измерения систему промывают распылением в плазму раствора хлористоводородной кислоты (1:9).

8 Обработка результатов

8.1 Массовую долю кальция в пробе Са, %, вычисляют по формуле

$$Ca = C_1 - C_0, \quad (1)$$

где C_1 — массовая доля кальция в анализируемом растворе пробы, %;

C_0 — массовая доля кальция в растворе контрольного опыта, %.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений по двум независимым навескам анализируемой пробы.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать допускаемых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 — Нормативы оперативного контроля погрешности и ее случайной составляющей

В процентах

Массовая доля кальция	Норматив оперативного контроля сходимости d_2	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $d_к$	Норматив оперативного контроля погрешности δ
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0008	0,0010	0,0005
Св. 0,002 » 0,005 »	0,0017	0,0020	0,0010
» 0,005 » 0,01 »	0,0027	0,0033	0,0017
» 0,01 » 0,02 »	0,005	0,006	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,007	0,009	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,012	0,015	0,008

Нормативы оперативного контроля сходимости и нормативы контроля воспроизводимости рассчитаны при уровне доверительной вероятности $P = 0,95$. Нормативы оперативного контроля погрешности рассчитаны при доверительной вероятности $P = 0,85$.

При получении результатов с расхождениями более допускаемых анализ следует повторить, используя новые навески анализируемого образца. Если при повторном анализе расхождения результатов параллельных определений вновь превышают допустимые, пробу бракуют и заменяют новой.

8.2 Периодичность контроля погрешности измерений — по нормативным документам, утвержденным в установленном порядке.

УДК 669.13/14:543.06:006.354 ОКС 77.080 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: стали углеродистые, легированные и высоколегированные, чугуны, метод анализа, кальций

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 26.08.2002. Подписано в печать 03.10.2002. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,65.
Тираж 278 экз. С 7606. Зак. 816.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru