

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 6012—78

Издание официальное

БЗ 1—96

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.24:543.42:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ

Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа

ГОСТ 6012—78

Nickel. Methods of chemical-atomic-emission spectral analysis

ОКСТУ 1732

Дата введения 01.07.79

Настоящий стандарт устанавливает химико-атомно-эмиссионные методы анализа с дугой постоянного тока и индукционно-связанной плазмой в качестве источников возбуждения спектра для определения примесей в никеле по ГОСТ 849, никелевом порошке по ГОСТ 9722 и никеле и никелевых сплавах по ГОСТ 492.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа никеля, никелевого порошка и никелевых сплавов — по ГОСТ 25086.

1.2. Отбор и подготовку проб для анализа никеля проводят по ГОСТ 24231 и ГОСТ 849 для анализа никелевого порошка по ГОСТ 23148.

1.3. В процессе анализа от каждой пробы берут две навески (для получения результатов двух параллельных определений). Из каждой навески готовят три таблетки (для получения значений трех параллельных измерений).

Усреднение проводят в случае нахождения полученных значений в пределах допускаемых расхождений при доверительной вероятности P=0,95.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978

© ИПК Издательство стандартов, 1997

Переиздание с Изменениями

Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и нормируемый показатель точности.

При составлении сертификата на готовую продукцию числовое значение результата анализа округляют до последнего знака, указанного для определяемого элемента в стандарте на продукцию.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

1.4. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГОСТ 25086 не реже одного раза в квартал.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1а. ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД С ДУГОЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

Диапазоны определяемых массовых долей примесей составляют, %:

алюминий	0,0002—0,1
висмут	0,00003—0,01
железо	0,001—1,0
кадмий	0,0001—0,01
кальций	0,001—0,05
кобальт	0,0003—1,0
кремний	0,0003—0,2
магний	0,0001—0,2
марганец	0,00005—0,2
медь	0,00005—1,0
мышьяк	0,0003—0,01
олово	0,00003—0,01
свинец	0,00005—0,01
сурьма	0,0001—0,01
фосфор	0,0003—0,005
цинк	0,0002—0,01

Метод основан на возбуждении спектра в глобульной дуге постоянного тока, его регистрации фотографическим способом на спектрографе или фотоэлектрическим способом с помощью фотоэлектрической установки и использовании зависимости интенсивностей спектральных линий примесей от их массовых долей в пробе.

Анализируемые пробы предварительно окисляют растворением металла в азотной кислоте и термическим разложением солей до оксида (II) никеля.

Порошковые оксидные пробы и стандартные образцы (СО) таблетируют и на графитовых подставках вводят в дугу постоянного тока.

(Введен дополнительно, Изм. № 4).

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф или многоканальная фотоэлектрическая установка (квантометр) средней или большой дисперсии для ультрафиолетовой области.

Источник постоянного тока для питания дуги, например, генератор УГЭ-4 или любой другой источник постоянного тока с устройством для высокочастотного поджигания дуги, реостатом и амперметром, обеспечивающий напряжение 200—400 В и силу тока до 10 А.

Микрофотометр нерегистрирующий любого типа.

Пресс масляный, гидравлический или любой другой, обеспечивающий получение таблеток оксида никеля.

Пресс-форма из легированной стали (например, ХВГ) с пуансоном диаметром 4—6 мм, высотой 50—80 мм. Пуансон и внутреннюю поверхность матрицы закаливают, цементируют и тщательно шлифуют. Параметр шероховатости рабочих поверхностей пресс-формы *Ra* должен быть 0,160—0,125 мкм по ГОСТ 2789.

Печь муфельная любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру до 800 °С.

Чашки выпарительные из кварцевого стекла по ГОСТ 19908 или фарфоровые № 2 или 3 по ГОСТ 9147 для растворения и выпаривания проб (для растворения можно применять также колбы и стаканы из термически устойчивого стекла по ГОСТ 19908 или ГОСТ 25336).

Государственные стандартные образцы № 782—789, отраслевые стандартные образцы или стандартные образцы предприятия, применяемые по ГОСТ 8.315.

Угольные электроды марок ОСЧ, С-2, С-3 в качестве верхних электродов и угольные или графитовые электроды диаметром 6—10 мм в качестве подставок.

Станок с набором фасонных резцов для заточки электродов.

Фотопластинки спектрографические ТИП-1, ТИП-2, ТИП-3, ТИП-ЭС, микро, УФШ или другие контрастные фотопластинки.

Весы аналитические на 200 г с разновесами.

Аппарат для бидистилляции воды.

Прибор для перегонки азотной кислоты.

Ступка агатовая или из органического стекла.

Бюксы по ГОСТ 25336 или лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147 для хранения брикетов.

Колпаки стеклянные или пластмассовые для защиты от пыли подготовленных к анализу проб и заточенных электродов.

Пинцеты для захватывания электродов и брикетов.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Кислота азотная ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4461, перегнанная, или х.ч. по ГОСТ 4461 или особо чистая по ГОСТ 11125.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Спирт этиловый высшей очистки.

Проявитель, состоящий из двух растворов.

Раствор I:

метол (параметиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664	2,5 г
гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627	12 г
натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195	100 г
вода дистиллированная по ГОСТ 6709	до 1 $дм^3$

Раствор II:

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83	100 г
калий бромистый по ГОСТ 4160	7 г
вода дистиллированная по ГОСТ 6709	до 1 $дм^3$

Перед проявлением равные объемы раствора I и II сливают вместе. Проявление ведут при 18—20 °С в течение 4—6 мин. Наряду с указанным проявителем допускается применять контрастно работающий проявитель другого состава.

Фиксаж следующего состава:

гипосульфат натрия кристаллический по ГОСТ 244	300 г
натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195	25 г
кислота уксусная по ГОСТ 61	8 $см^3$
вода дистиллированная по ГОСТ 6709	до 1 $дм^3$

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Разд.2 **(Измененная редакция, Изм, № 1, 3).**

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. От анализируемой пробы отбирают две навески не менее 10 г каждая. Навески помещают в выпарительные чашки или колбы (стаканы), приливают азотную кислоту, разбавленную 3:2, из расчета 8—10 $см^3$ кислоты на 1 г металла и растворяют при умеренном нагревании. Полученный раствор выпаривают досуха в выпарительной чашке, затем прокаливают в муфельной печи при 800—850 °С в течение 15—20 мин до прекращения выделения оксидов азота и образовавшийся оксид никеля измельчают и перемешивают.

Перед растворением пробы катодного никеля марок Н-0, Н-1у и Н-1 обрабатывают для удаления поверхностных загрязнений железом. Стружку заливают раствором соляной кислоты 1:2, обрабатывают при перемешивании в течение 2—3 мин, затем раствор сливают и навеску промывают несколько раз дистиллированной водой.

3.2. От каждого полученного оксидного порошка отбирают по три навески массой 0,20—1,00 г и таблетируют.

Таким же образом подготавливают к анализу СО.

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

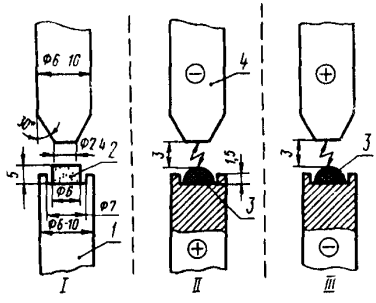
3.3. Очистку ступки и пресс-формы от остатков предыдущей пробы или стандартного образца производят ватой, смоченной в этиловом спирте. Приблизительный расход спирта составляет 10 см^3 на пробу.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Таблетки проб и стандартных образцов помещают на графитовые электроды-подставки. Торцовую часть электродов для удаления поверхностных загрязнений предварительно прокаливают в дуге постоянного тока в течение 20 с при 6—10 А, включая электроподставку в качестве анода дуги.

Для верхних электродов применяют графитовые стержни, заточенные на усеченный конус.

Форма и размер электродов и их расположение во время аналитической экспозиции приведены на черт. 1.



I — для экспонирования; *II* — для анодной полярности образца; *III* — при катодной полярности образца; *1* — графитовая подставка; *2* — брикет; *3* — расплав; *4* — противоэлектрод

Черт. 1

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.2. **(Исключен, Изм. № 3).**

4.3. Определение содержания всех примесей проводят в два этапа при анодной и катодной полярности образца. На первом этапе определяют легколетучие примеси цинка, сурьмы, олова, свинца, висмута, мышьяка, кадмия и фосфора. Графитовую подставку с помещенной на нее таблеткой включают в качестве анода дуги; дуга загорается между противоэлектродом и подставкой, так как холодная таблетка не проводит тока. Лишь после оплавления части таблетки в течение 1—3 с анодное пятно дуги переходит на образовавшийся расплав оксидов. Этот переход может быть ускорен тем, что после зажигания дуги выключают ток и повторно его включают, пока расплав еще не успел остыть. Аналитическую экспозицию начинают после перехода анодного пятна дуги на таблетку.

Первоначально установленный дуговой промежуток следует поддерживать неизменным в течение всей экспозиции, контролируя его по увеличенному изображению дуги на экране средней линзы осветительной системы или по изображению, полученному с помощью специальной короткофокусной проекционной линзы.

Спектры получают при следующих условиях: дуговой промежуток 2—2,5 мм, ток 5—10 А, экспозиция 40—60 с.

В зависимости от требуемой нижней границы определяемых содержаний примесей допускается изменять силу тока, массу таблетки и экспозицию.

Для снижения предела обнаружения примесей, аналитические линии которых расположены в коротковолновой области спектра, используют пластинки УФШ или ТИП-3. В этом случае в кассету помещают пластинки двух типов УФШ (ТИП-3) и ТИП-1 (ТИП-2, ТИП-ЭС, или микро).

4.4. На втором этапе определяют содержания железа, магния, марганца, кремния, кобальта, меди, алюминия и кальция.

Образующиеся при первой съемке корольки оплавленных оксидов помещают на свежезаточечные подставки, включаемые в качестве катода дуги, после чего зажигают дугу (см. черт. 1). Аналитическую экспозицию начинают только после перехода катодного пятна дуги в течение 1—2 с с подставки на расплавленную часть королька. Допускается проводить второй этап съемки по окончании первого этапа, не снимая королька с подставки, изменив полярность электрода с пробой.

Спектры получают при следующих условиях: дуговой промежуток 2—2,5 мм, сила тока дуги 3—6 А, экспозиция 20—40 с.

При фотографической регистрации спектра для ослабления интенсивных линий и уменьшения фона длинноволновой области спектры снимают через трехступенчатый или двухступенчатый ослабитель (двухступенчатый ослабитель с пропускаемостью ступеней 10 и 100 % можно получить из стандартного трехступенчатого ослабителя, исключив ступень с пропусканием 50 %).

С целью выбора оптимального интервала почернений аналитических линий допускается изменение силы тока и экспозиции.

При работе в узком интервале анализируемых массовых долей съемка может выполняться без ослабителя.

4.5. Спектры проб и СО для градуировки (последних не менее четырех) экспонируют одновременно.

Допускается применять метод твердого графика.

4.3—4.5. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В спектрах проб и СО измеряют интенсивности аналитических линий примесей и линий сравнения никеля.

Рекомендуемые аналитические линии, диапазон определяемых массовых долей и относительные средние квадратические отклонения (СКО) единичных измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %	Относительное СКО сходимости единичного измерения Sr
Кобальт	345,35	0,0003—0,003	0,10
	340,51	0,001—0,03	0,10
	304,40	0,001—0,03	0,10
	240,72	0,001—0,03	0,10
	242,49	0,01—0,3	0,10
	307,23	0,01—0,3	0,10
	308,26	0,01—0,3	0,10
	298,96	0,05—1,0	0,10
	326,08	0,05—1,0	0,10

Продолжение табл. 1

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %	Относительное СКО сходимости единичного измерения Sr
Железо	248,33	0,001—0,01	0,10
	248,81	0,001—0,01	0,10
	271,90	0,001—0,01	0,10
	302,06	0,001—0,01	0,10
	296,69	0,001—0,01	0,10
	295,39	0,005—0,1	0,10
	296,53	0,01—1,0	0,10
Медь	324,75	0,00005—0,005	0,15
	327,40	0,00005—0,005	0,15
	249,21	0,005—0,1	0,15
	282,44	0,005—0,1	0,15
	296,12	0,005—0,1	0,15
	276,63	0,05—1,0	0,10
Марганец	279,48	0,00005—0,0001	0,15
	279,48	0,0001—0,005	0,10
	257,61	0,0001—0,005	0,10
	293,31	0,005—0,05	0,10
	294,92	0,005—0,05	0,10
	325,84	0,03—0,2	0,10
Кремний	288,16	0,0003—0,01	0,15
	251,61	0,0003—0,01	0,15
	251,92	0,005—0,2	0,15
	251,43	0,001—0,05	0,15
Алюминий	309,28	0,0002—0,005	0,15
	308,22	0,005—0,1	0,15
Кальций	317,93	0,001—0,05	0,15
Магний	279,55	0,0001—0,01	0,15
	280,27	0,0001—0,01	0,15
	277,98	0,002—0,1	0,15
	278,14	0,01—0,2	0,15
Цинк	334,50	0,0002—0,005	0,10
	330,26	0,0002—0,005	0,10
	334,56	0,001—0,01	0,10

Продолжение табл. 1

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %	Относительное СКО сходимости единичного измерения Sr
Свинец	405,78	0,00005—0,0001	0,15
	283,31	0,00005—0,0001	0,15
	405,78	0,0001—0,001	0,10
	283,31	0,0001—0,001	0,10
	287,33	0,005—0,01	0,10
	261,42	0,005—0,01	0,10
Олово	284,00	0,00003—0,0001	0,15
	284,00	0,0001—0,005	0,10
	286,33	0,0001—0,005	0,10
	285,06	0,001—0,01	0,10
	242,95	0,001—0,01	0,10
Сурьма	206,34	0,0001—0,01	0,15
	287,79	0,0001—0,01	0,15
	259,80	0,0001—0,01	0,15
Висмут	306,77	0,00003—0,001	0,15
	289,80	0,0005—0,01	0,15
Кадмий	214,44	0,0001—0,01	0,15
	228,80	0,0001—0,01	0,15
	326,10	0,0003—0,01	0,15
Мышьяк	228,81	0,0003—0,01	0,15
	234,98	0,0003—0,01	0,15
	278,02	0,001—0,01	0,15
	286,04	0,001—0,01	0,15
Фосфор	253,56	0,0003—0,005	0,15
Никель — линия внутреннего стандарта	242,91	Основа	
	283,46		
	287,62		
	311,67		
	329,62		

Допускается использование других аналитических линий, если они обеспечивают определение массовых долей примесей в требуемом диапазоне с точностью, установленной данным стандартом.

5.2. При фотографической регистрации спектра в спектрограммах проб и СО измеряют почернения аналитических линий определяемых элементов и линий сравнения. При фотометрировании выбирают ступень спектрограммы с оптимальными почернениями аналитических линий. По измеренным значениям почернений вычисляют разность почернений ΔS и усредняют эти величины по трем параллельным спектрограммам, получая $\Delta S_{ср}$ для каждого СО и каждой навески пробы.

Градуировочные графики строят в координатах ΔS—lg C, где C — массовая доля определяемого элемента, %.

По значениям $\Delta S_{ср}$ для анализируемых проб находят массовые доли определяемых элементов по соответствующим градуировочным графикам.

Усреднению подлежат значения, удовлетворяющие условию

$$(C_{max} - C_{min}) \leq 3{,}31 \cdot Sr \cdot C_{ср}, \qquad (1)$$

где C_{max}, C_{min}, $C_{ср}$ — массовые доли определяемого элемента, соответствующие наибольшему, наименьшему и среднему значениям ΔS;

Sr — относительное СКО сходимости единичных измерений, приведенное в табл. 1.

Если это условие не выполняется, спектрографирование повторяют из новых таблеток того же порошка оксида никеля.

5.3. При фотоэлектрической регистрации спектра аналитические линии определяемых элементов выбирают, пользуясь табл. 1, в зависимости от массовых долей элементов в пробах и возможностей размещения выходных щелей на каретках фотоэлектрической установки.

Полученные значения сигналов аналитических линий определяемых элементов для трех параллельных измерений усредняют, получая $n_{ср}$ для каждого СО и каждой навески пробы.

Усреднению подлежат значения n, расхождения которых не превышают допускаемые значения согласно формуле 1.

По усредненным значениям $n_{ср}$ для СО строят градуировочные графики в координатах n—C или lg$n$—lg$C$, где C — массовая доля определяемого элемента, %.

При работе по твердому графику контроль за возможным смещением (дрейфом) градуировочной зависимости осуществляют не менее одного раза в смену по усредненным значениям трех параллельных измерений не менее чем для двух точек вблизи верхнего и

нижнего пределов диапазона измерений: двух СО или контрольных проб.

Смещение считают значимым, если не выполняется условие

$$|n_{ср} - n_0| \le \frac{Sr}{\sqrt{3}} \cdot n_0, \qquad (2)$$

где n_0 — среднее арифметическое значение аналитического сигнала для СО в условиях, при которых выполнялась градуировка.

В случае значимого дрейфа проверку повторяют. Если при повторных измерениях смещение превышает допускаемое, осуществляют корректировку градуировочной зависимости регулировкой параметров установки или получают новую градуировочную зависимость.

По значениям $n_{ср}$ для анализируемых проб находят содержание определяемых элементов по соответствующим градуировочным графикам.

5.4. Результат анализа представляет собой среднее арифметическое результатов двух параллельных определений по двум независимым навескам анализируемой пробы. Допускаемое расхождение (d) результатов двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 не должно превышать значения

$$d=2{,}77 \cdot S_{сх}, \qquad (3)$$

где $S_{сх}$ — СКО сходимости параллельных определений, определяемое по формуле

$$\lg S_{сх}=\lg a+b \lg C. \qquad (4)$$

Таблица 2

Определяемый элемент	a	$\lg a$	b
Свинец Олово	0,05	−1,30	0,9
Цинк	0,045	−1,35	0,9
Сурьма Висмут Мышьяк Кадмий Фосфор	0,06	−1,22	0,9
Железо	0,038	−1,42	0,8
Кобальт Марганец	0,033	−1,48	0,8

Продолжение табл. 2

Определяемый элемент	a	lg a	b
Медь	0,085	—1,07	0,9
Кремний Алюминий Магний	0,10	—1,00	0,9

При расхождении параллельных определений более допускаемого анализ повторяют, выполняя его из новых навесок анализируемой пробы. Если при проведении повторного анализа расхождение параллельных определений снова превышает допускаемое, проба бракуется и заменяется новой.

Расхождение двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных в разных лабораториях или при повторном анализе в одной лаборатории D (показатель воспроизводимости), не должно превышать допускаемое при доверительной вероятности P=0,95, вычисленное по формуле

$$D = 2{,}77 \cdot S_{в, \bar{c}} \qquad (5); \quad S_{в, \bar{c}} = \frac{K \cdot S_{сх}}{\sqrt{n}}, \qquad (6)$$

где $S_{в, \bar{c}}$ — СКО воспроизводимости результата анализа;

n — число параллельных определений, усреднением которых получают результат анализа;

K — численный коэффициент соотношения $S_b/S_{сх}$, равный 1,8.

Допускаемые расхождения двух параллельных определений и двух результатов анализа для норм примесей, регламентируемых ГОСТ 849 и ГОСТ 9722, представлены в приложении 1.

5.5. Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа осуществляют согласно ГОСТ 25086 с помощью стандартных образцов (СО) состава любой категории, синтетических смесей (СС), по методу добавок или сравнением результатов анализа одной и той же пробы с результатами анализа, полученными по ГОСТ 25086, ГОСТ 13047.1 — ГОСТ 13047.18 или другой методике, аттестованной по ГОСТ 8.010* и имеющей погрешность, не превышающую погрешность данного метода.

---

* На территории РФ действует ГОСТ Р 8.563—96.

Массовая доля определяемого элемента в СО или СС для проверки точности не должна отличаться от массовой доли элемента в анализируемой пробе более чем в 2 раза.

Способ приготовления синтетических смесей приведен в приложении 2.

Контроль точности осуществляют воспроизведением содержания определяемого элемента в СО или СС.

Содержание определяемого элемента в СО или СС находят из двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, приведенных в формуле 3.

Среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, удовлетворяющих этому условию, принимают за воспроизведенное содержание определяемого элемента.

Результаты анализа считаются точными, если воспроизведенное содержание элемента в СО или СС отличается от его аттестованной характеристики не более чем на 0,7 D.

При контроле точности результатов анализа методом стандартных добавок к анализируемой пробе перед растворением добавляется известный объем стандартного раствора примеси. Массовая доля примеси в стандартной добавке должна приблизительно соответствовать массовой доле примеси в анализируемой пробе. Проба со стандартной добавкой проводится через весь ход анализа одновременно с анализируемыми пробами из двух параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать допускаемые по формуле 3.

Найденную величину добавки рассчитывают как разность между результатами анализа пробы с добавкой и без добавки. Результаты анализа считают точными, если найденная величина добавки отличается от введенного содержания не более чем на

$$0{,}7\sqrt{D_{C_1}^2 + D_{C_2}^2},$$

где D_{C_1} и D_{C_2} — допускаемые расхождения результатов параллельных определений примеси в пробе и пробе с добавкой.

При контроле точности сопоставлением результатов анализа с результатами анализа тех же проб, полученных другим методом, результаты анализа считают точными, если разница между результатами анализа по разным методам не превышает

$$0{,}7\sqrt{D_1^2 + D_2^2},$$

где D_1 и D_2 — допускаемые расхождения результатов анализа, регламентируемые в данном и контрольном методе анализа.

Если при контроле точности получают неудовлетворительные результаты, проверку повторяют.

При неудовлетворительной повторной проверке проведение анализа по данному методу прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших наблюдаемое отклонение.

В случае, если проверка точности показывает незначимость систематической составляющей погрешности, показатель точности результата анализа Δ характеризуется воспроизводимостью и определяется из соотношения

$$\Delta = \frac{U_p \cdot D}{2{,}77}, \qquad (7)$$

где U_p — квантиль нормированной функции нормального распределения, равный 1,64 для односторонней доверительной вероятности P=0,95.

Числовые значения нормированных показателей точности для норм содержаний примесей в никелевой продукции приведены в табл. 3 приложения 1.

5.6. Если при определении свинца и цинка в марке никеля Н-1у результаты анализа превышают значения 0,00045 и 0,00070 % соответственно, дополнительно проводят три параллельных определения из новых навесок пробы. За результат анализа принимают среднее арифметическое 5 определений при соблюдении условия

$$(C_{max} - C_{min}) \leq 3{,}86 \cdot S_b. \qquad (8)$$

Аналогично поступают, если при определении меди в марке никеля Н-0 и железа в ПНК-У результат анализа превышает значение 0,0010 %.

Разд. 5. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

5а. ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД С ИНДУКЦИОННО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

Диапазоны определяемых массовых долей примесей составляют, %:

алюминий	0,0005—0,005
висмут	0,001—0,01
железо	0,0005—1,0
кадмий	0,0001—0,005
кальций	0,001—0,1
кобальт	0,0002—1,0
кремний	0,0005—0,1
магний	0,001—0,01
марганец	0,0001—0,005
медь	0,0001—1,0
мышьяк	0,0005—0,01
олово	0,0003—0,01
свинец	0,0005—0,01
сурьма	0,001—0,01
фосфор	0,001—0,01
цинк	0,0001—0,1

Метод основан на возбуждении спектра в индукционно-связанной плазме, его регистрации фотоэлектрическим способом и использовании зависимости интенсивностей спектральных линий примесей от их массовых долей в пробе. Анализируемые пробы предварительно растворяют в азотной кислоте.

5а.1. Аппаратура, материалы и реактивы

5а.1.1. Спектрометр (полихроматор или монохроматор) атомно-эмиссионный с индукционно-связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектра со всеми принадлежностями.

Аргон по ГОСТ 10157.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125 и разбавленная 1:1, 1:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:2.

Алюминий порошок по ГОСТ 5494.

Висмут по ГОСТ 10928.

Железо восстановленное по ГОСТ 9849.

Кадмий по ГОСТ 1467.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Кобальт марки КО по ГОСТ 123.

Натрий кремнекислый по ТУ 6—09—5337.
Магний первичный по ГОСТ 804.
Медь катодная по ГОСТ 859.
Мышьяк по ОСТ 6—12—112.
Никелевый порошок марки ПНК-У или ПНК-0 по ГОСТ 9722.
Порошок оловянный по ГОСТ 9723.
Свинец по ГОСТ 3778.
Сурьма по ГОСТ 1089.
Фосфор красный по ГОСТ 8655.
Цинк по ГОСТ 3640.
Натрий углекислый по ГОСТ 83.
Кислота винная по ГОСТ 5817.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Матричный раствор никеля № 0.

100,00 г никелевого порошка помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, добавляют 50 см^3 воды и небольшими порциями (по 2—10 см^3) 400 см^3 азотной кислоты. Растворяют при нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, разбавляют водой и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 100 мг никеля.

Стандартный раствор № 1 (содержит магний, марганец, медь, железо).

По 0,5000 г магния, марганца, меди и железа отдельно растворяют в 25 см^3 азотной кислоты (1:1) при нагревании.

Полученные растворы переводят в одну мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой, перемешивают.

1 см^3 раствора № 1 содержит по 0,5 мг магния, марганца, меди и железа.

Стандартный раствор № 2 (содержит алюминий и цинк).

По 0,4000 г алюминиевого порошка и цинка растворяют отдельно в 25 см^3 азотной кислоты при нагревании. Каждый раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой, перемешивают.

По 25 см^3 растворов алюминия и цинка отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой, перемешивают.

1 см^3 раствора № 2 содержит по 0,1 мг алюминия и цинка.

Стандартный раствор № 3 (содержит фосфор, мышьяк, кадмий, сурьму):

а) по 0,5000 г фосфора и кадмия отдельно растворяют в 50 $см^3$ азотной кислоты при нагревании;

б) 0,5000 г мышьяка растворяют в 100 $см^3$ горячей азотной кислоты при нагревании;

в) 0,5000 г сурьмы растворяют в 50 $см^3$ азотной кислоты при нагревании с добавкой 2,5 г винной кислоты.

Полученные растворы охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. 20 $см^3$ полученного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ раствора № 3 содержит по 0,01 мг фосфора, мышьяка, кадмия и сурьмы.

Стандартный раствор № 4 (содержит олово, свинец, висмут).

По 0,5000 г олова, свинца и висмута отдельно растворяют в 25 $см^3$ азотной кислоты при нагревании.

Полученные растворы охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. 20 $см^3$ полученного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора № 4 содержит по 0,01 мг олова, свинца и висмута.

Стандартный раствор № 5 (содержит кобальт).

0,5000 г кобальта растворяют в 25 $см^3$ азотной кислоты при нагревании. Раствор разбавляют водой, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора № 5 содержит 0,5 мг кобальта.

Стандартный раствор № 6 (содержит кремний).

1,0119 г натрия кремнекислого растворяют в 20 $см^3$ раствора углекислого натрия массовой концентрации 200 $г/дм^3$. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора № 6 содержит 0,1 мг кремния.

Стандартный раствор № 7 (содержит кальций)

1,5—2 г кальция углекислого помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, наливают 100 $см^3$ воды, перемешивают в течение 1 мин. Раствор сливают, оставшийся кальций углекислый высушивают до постоянной массы при температуре 100—105 °С.

0,4995 г подготовленного таким образом кальция углекислого растворяют в 50 см^3 разбавленной азотной кислоты 1:2. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора № 7 содержит 0,2 мг кальция.

5а.1.2. Допускается использовать вместо чистых металлов их оксиды или нитраты известного стабильного состава, а также использовать в качестве стандартных растворов государственные стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ) и стандартные растворы зарубежных фирм.

5а.2. Подготовка к анализу

5а.2.1. *Приготовление растворов сравнения*

Готовят растворы сравнения А и В, а также, в случае работы на монохроматоре, реперный раствор R, предназначенный для контроля положения аналитических линий.

Для приготовления растворов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают приведенные в табл. 2а объемы матричного и стандартных растворов, доливают до метки водой и перемешивают.

В случае использования стандартных растворов по п. 5а.1.2 объем отбираемого раствора устанавливают в зависимости от содержания в нем определяемого элемента.

Таблица 2а

Раствор сравнения	Объем раствора, см^3							
	№ 0	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
А	10	—	—	—	—	—	—	—
В	10	20	10	10	10	20	10	5
R	—	20	10	10	10	20	10	5

Массовые концентрации элементов в полученных растворах представлены в табл. 2б.

Таблица 2б

Элемент	Массовая концентрация в растворе, мг/дм^3		
	A	B	R
Алюминий	—	10	10
Висмут	—	1	1
Железо	—	100	100
Кадмий	—	1	1
Кремний	—	10	10
Кобальт	—	100	100
Магний	—	100	100
Марганец	—	100	100
Медь	—	100	100
Мышьяк	—	1	1
Никель	10000	10000	—
Олово	—	1	1
Свинец	—	1	1
Сурьма	—	1	1
Фосфор	—	1	1
Цинк	—	10	10
Кальций	—	10	10

Допускается разбавление раствора B раствором A и раствора R бидистиллированной водой в случае превышения диапазона чувствительности спектрометра по любому из определяемых элементов.

5а.2.2. *Приготовление растворов проб*

5а.2.2.1. От анализируемой пробы отбирают две навески по 10,0000 г каждая. Навески помещают в стаканы вместимостью 1000 см^3, доливают 10 см^3 воды и добавляют небольшими порциями (по 2—5 см^3) 100 см^3 азотной кислоты. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

5а.2.2.2. Пробы катодного никеля марок Н-0, Н-1у и Н-1 перед растворением обрабатывают для удаления поверхностных загрязнений железом.

Навеску никеля массой 15 г помещают в стакан вместимостью 500 см^3, добавляют 100 см^3 соляной кислоты 1:2, перемешивают в течение 2—3 мин, затем раствор сливают, навеску промывают несколько раз водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С.

5а.2.3. Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят согласно инструкции по эксплуатации и обслуживанию спектрометра. Инструментальные параметры спектрометра и расход аргона устанавливают в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения содержания элементов-примесей.

5а.3. Проведение анализа

5а.3.1. Длины волн рекомендуемых аналитических линий и диапазоны определяемых массовых долей представлены в табл. 2в. Из проведенных линий для конкретной аналитической методики выбирают оптимальные линии в зависимости от массовых долей элементов в пробах, типа спектрометра, возможности размещения выходных щелей на каретках прибора. Допускается использование других аналитических линий, если они обеспечивают определение массовых долей примесей в требуемом диапазоне с точностью, установленной данным стандартом.

5а.3.2. В случае работы на монохроматоре проверяют положение аналитических линий, используя раствор R.

5а.3.3. Для каждого раствора сравнения выполняют не менее десяти параллельных измерений интенсивностей аналитических линий определяемых элементов. По усредненным значениям интенсивностей определяют параметры градуировочного графика. Повторную градуировку проводят через каждые 2 ч работы прибора.

5а.3.4. Допускается применять другие методы нахождения градуировочной зависимости.

5а.3.5. Для каждого раствора анализируемых проб выполняют три параллельных измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов.

Таблица 2в

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Алюминий	396,152	0,0005—0,005
	308,215	0,0006—0,005
Висмут	223,061	0,001—0,01
	222,852	0,002—0,01
	206,170	0,004—0,01
Железо	261,187	0,0005—1,0
	238,204	0,0005—1,0
	259,940	0,002—1,0
	263,105	0,003—1,0

Продолжение табл. 2в

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Кадмий	214,438 326,105	0,0001—0,005 0,0004—0,005
Кальций	393,366 396,847	0,001—0,05 0,001—0,1
Кобальт	238,892 237,862 345,350	0,0002—1,0 0,0003—1,0 0,001—1,0
Кремний	251,611 288,152	0,0005—0,1 0,0005—0,1
Магний	280,270	0,001—0,01
Марганец	257,610 260,569	0,0001—0,005 0,0001—0,005
Медь	327,396 324,754 219,958	0,0001—1,0 0,0001—1,0 0,0007—1,0
Мышьяк	197,197 189,042 200,334	0,0005—0,01 0,0005—0,01 0,002—0,01
Олово	283,999 189,989	0,0003—0,01 0,003—0,01
Свинец	405,783 283,306	0,0005—0,01 0,0007—0,01
Сурьма	252,852 206,833 231,147	0,001—0,01 0,003—0,01 0,004—0,01
Фосфор	213,618 253,565	0,001—0,01 0,008—0,01
Цинк	206,200 202,548	0,0001—0,05 0,003—0,1

5а.4. Обработка результатов

5а.4.1. Полученные три значения интенсивностей (I) аналитических линий определяемых элементов усредняют, получая I ср. для каждой навески пробы.

По значениям I ср. находят массовые концентрации определяемых элементов в растворе по соответствующим градуировочным зависимостям.

Массовую долю примеси (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_x \cdot V}{1000 \cdot m} \cdot 100,$$

где C_x — массовая концентрация определяемой примеси в растворе, мг/дм^3;

V — объем раствора пробы, дм^3;

m — масса навески пробы, г.

5а.4.2. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений по двум независимым навескам анализируемой пробы.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений (d), двух повторных анализов (D) и показатели точности (Δ) для доверительной вероятности 0,95 представлены в табл. 2г. Для промежуточных значений массовых долей расчет допускаемых расхождений и показателей точности проводят путем линейной интерполяции.

При получении результатов с расхождениями более допускаемых анализ повторяют, выполняя его из новых навесок анализируемой пробы. Если при проведении повторного анализа расхождение результатов параллельных определений снова превышает допускаемое, проба бракуется и заменяется новой.

Таблица 2г

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений d	результатов двух повторных анализов D	
Алюминий	0,00050	0,00025	0,00029	0,00017
	0,0008	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0015	0,0019	0,0011
Висмут	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0008	0,0010	0,0006
	0,0050	0,0010	0,0012	0,0007
	0,010	0,0023	0,0028	0,0017

Продолжение табл 2г

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	результатов двух повторных анализов *D*	
Железо	0,00050	0,00024	0,00029	0,00017
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0015	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0006	0,0007	0,0004
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
	0,010	0,0024	0,0030	0,0019
	0,030	0,005	0,006	0,004
	0,040	0,010	0,012	0,007
	0,10	0,013	0,016	0,009
	0,20	0,020	0,026	0,015
	0,25	0,024	0,029	0,017
	0,50	0,04	0,05	0,03
	1,00	0,07	0,09	0,05
Кадмий	0,00010	0,00007	0,00009	0,00005
	0,00030	0,00016	0,00020	0,00012
	0,00050	0,00020	0,00025	0,00015
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0020	0,0006	0,0007	0,0004
	0,0050	0,0012	0,0015	0,0009
Кальций	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
	0,010	0,003	0,004	0,002
	0,030	0,007	0,009	0,005
	0,10	0,025	0,030	0,019
Кобальт	0,00020	0,00008	0,00010	0,00006
	0,00050	0,00015	0,00019	0,00011
	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0010	0,0012	0,0007
	0,010	0,0018	0,0022	0,0013
	0,050	0,005	0,006	0,004
	0,10	0,009	0,011	0,007
	0,15	0,012	0,016	0,009
	0,20	0,015	0,018	0,011
	0,50	0,03	0,04	0,02
	0,70	0,04	0,05	0,03
	1,00	0,05	0,06	0,04

Продолжение табл. 2г

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	результатов двух повторных анализов *D*	
Кремний	0,00050	0,00026	0,00030	0,00018
	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0008	0,0010	0,0006
	0,010	0,003	0,004	0,002
	0,030	0,007	0,009	0,005
	0,040	0,010	0,012	0,007
	0,10	0,025	0,030	0,019
Магний	0,0010	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0015	0,0018	0,0011
	0,010	0,0028	0,0030	0,0019
Марганец	0,00010	0,00005	0,00006	0,00004
	0,00030	0,00011	0,00013	0,00008
	0,00050	0,00016	0,00019	0,00011
	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0010	0,0012	0,0007
Медь	0,00010	0,00004	0,00005	0,00003
	0,00030	0,00016	0,00019	0,00011
	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0030	0,0008	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0013	0,0016	0,0009
	0,015	0,003	0,004	0,002
	0,020	0,004	0,005	0,003
	0,040	0,007	0,009	0,005
	0,060	0,011	0,014	0,007
	0,080	0,014	0,017	0,010
	0,20	0,03	0,04	0,02
	0,60	0,08	0,10	0,06
	1,00	0,12	0,15	0,09
Мышьяк	0,00050	0,0003	0,0004	0,0003
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0050	0,0012	0,0014	0,0008
	0,010	0,003	0,004	0,002

Продолжение табл. 2г

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	результатов двух повторных анализов *D*	
Олово	0,00030	0,00020	0,00027	0,00016
	0,00050	0,00027	0,00030	0,00019
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0050	0,0012	0,0015	0,0009
	0,010	0,0022	0,0027	0,0016
Свинец	0,0005	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0050	0,0013	0,0016	0,0009
	0,010	0,0023	0,0029	0,0017
Сурьма	0,0010	0.0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0010	0,0012	0,0007
	0,010	0,0023	0,0028	0,0017
Фосфор	0,0010	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0010	0,0012	0,0007
	0,010	0,0023	0,0028	0,0017
Цинк	0,00010	0,00004	0,00005	0,00003
	0,00030	0,00011	0,00013	0,00008
	0,00050	0,00017	0,00019	0,00011
	0,00080	0,00024	0,00029	0,00018
	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
	0,010	0,0020	0,0027	0,0016
	0,10	0,017	0,021	0,012

5а.5. Контроль точности результатов анализа — по п. 5.5.

Числовые значения нормированных показателей точности приведены в табл. 2г.

Разд.5а **(Введен дополнительно, Изм. № 4).**

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Электрические приборы и установки, используемые при анализах, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.030, ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.3.019 и ГОСТ 21130.

6.2. При использовании электроприборов и электроустановок в процессе проведения анализа необходимо соблюдать правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные Госэнергонадзором.

6.3. Применяемые при анализе реактивы и вещества должны храниться в специальном шкафу или боксе, оборудованных вентиляцией.

6.4. При анализе никеля используются следующие реактивы и материалы, оказывающие вредное действие на организм человека: порошок никелевый; стандартные образцы состава для спектрального анализа никеля, представляющие собой порошок закиси никеля; азотная кислота; угольные электроды, при заточке которых образуется углеродосодержащая пыль; этиловый спирт.

6.5. Каждый источник возбуждения спектра должен помещаться внутри приспособления, оборудованного местным отсасывающим устройством для удаления из воздушной среды озона, окислов азота, аэрозолей окислов металлов и окиси углерода, выделяющихся в источниках возбуждения спектров и вредно действующих на организм работающего, и обеспечиваться защитным экраном для предотвращения ожога ультрафиолетовыми лучами.

6.6. Станок для заточки угольных электродов должен иметь отсасывающее устройство по ГОСТ 12.4.021 для удаления углеродосодержащей пыли.

6.7. Подготовка проб к анализу (растворение в азотной кислоте, прокаливание и измельчение) должна производиться в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных вентиляционными устройствами по ГОСТ 12.4.021.

6.8. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен осуществляться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007.

Анализ проб воздуха на содержание вредных веществ осуществляется по методикам определения вредных веществ в воздухе, утвержденным Министерством здравоохранения СССР.

6.9. Остатки металлического никеля, не использованные для анализа, должны возвращаться изготовителю или потребителю в упаковке по ГОСТ 9722.

6.10. При необходимости утилизации обезвреживание и уничтожение вредных отходов от производства анализов осуществляется в соответствии с документацией, утвержденной и согласованной с санитарно-эпидемиологической службой Министерства здравоохранения СССР.

6.11. Лаборатория спектрального анализа должна иметь приточно-вытяжную вентиляцию в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

6.12. Все работы при проведении анализов необходимо выполнять в спецодежде и средствах индивидуальной защиты.

6.13. Организация обучения работающих безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004.

Требования к профессиональному отбору и проверке знаний работающих — по ГОСТ 12.3.002.

6.14. Помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и типовым правилам пожарной безопасности для промышленных предприятий, утвержденным Главным управлением пожарной охраны МВД СССР, и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Разд.6. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Обязательное

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Нормируемый показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	двух результатов анализа *D*	
Кобальт	0,0005	0,00021	0,00027	0,00016
	0,001	0,0004	0,0005	0,0003
	0,005	0,0013	0,0016	0,0010
	0,10	0,015	0,019	0,011
	0,15	0,020	0,025	0,015
	0,20	0,025	0,032	0,018
	0,50	0,05	0,07	0,04
	0,70	0,07	0,09	0,05
Железо	0,0015	0,0006	0,0007	0,0004
	0,002	0,0007	0,0009	0,0005
	0,01	0,003	0,003	0,002
	0,04	0,008	0,010	0,006
	0,10	0,017	0,022	0,013
	0,20	0,03	0,04	0,02
	0,25	0,04	0,04	0,02
Медь	0,0003	0,00016	0,00020	0,00012
	0,001	0,0005	0,0006	0,0004
	0,003	0,0013	0,0016	0,0010
	0,015	0,005	0,007	0,004
	0,02	0,007	0,009	0,005
	0,04	0,013	0,016	0,010
	0,06	0,019	0,024	0,014
	0,08	0,024	0,030	0,018
	0,6	0,15	0,19	0,11
Марганец	0,0003	0,00014	0,00018	0,00011
	0,0005	0,00021	0,00027	0,00016
	0,001	0,0004	0,0005	0,0003
Кремний	0,001	0,0006	0,0007	0,0004
	0,002	0,0010	0,0013	0,0008
	0,03	0,012	0,015	0,009
	0,04	0,015	0,019	0,011

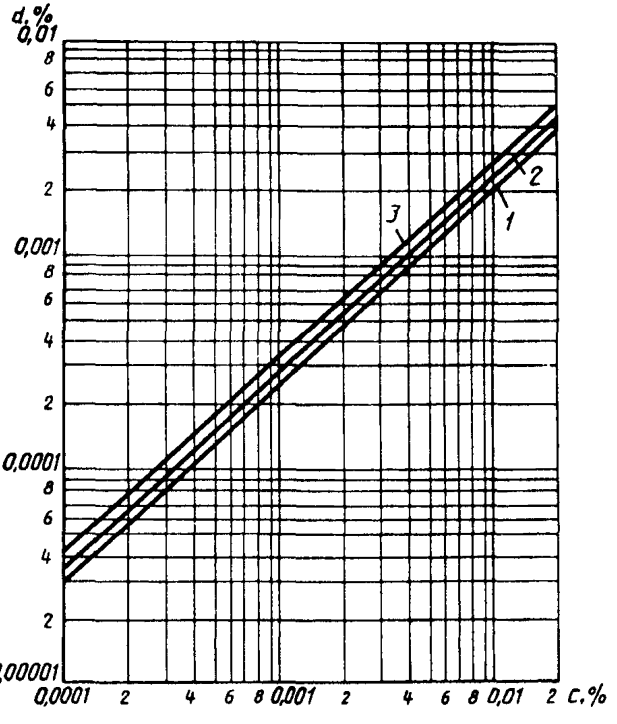
Продолжение табл. 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Нормируемый показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	двух результатов анализа *D*	
Магний	0,0003 0,001	0,00019 0,0006	0,00024 0,0007	0,00014 0,0004
Алюминий	0,001	0,0006	0,0007	0,0004
Кальций	0,03	0,012	0,015	0,009
Цинк	0,0003 0,0005 0,0008 0,001 0,005	0,00008 0,00013 0,00020 0,0002 0,0011	0,00010 0,00016 0,00025 0,0003 0,0014	0,00006 0,00010 0,00015 0,0002 0,0008
Свинец	0,0002 0,0003 0,0005 0,001 0,01	0,00006 0,00009 0,00015 0,0003 0,002	0,00008 0,00012 0,00019 0,0004 0,003	0,00005 0,00007 0,00011 0,0002 0,002
Олово	0,0001 0,0003 0,0005 0,001	0,00004 0,00009 0,00015 0,0003	0,00004 0,00012 0,00019 0,0004	0,00002 0,00007 0,00011 0,0002
Сурьма	0,0002 0,0003 0,0005 0,001	0,00008 0,00011 0,00017 0,0003	0,00010 0,00014 0,00022 0,0004	0,00006 0,00008 0,00013 0,0002
Висмут	0,0001 0,0002 0,0003 0,0005 0,0006	0,00004 0,00008 0,00011 0,00017 0,00021	0,00005 0,00010 0,00014 0,00022 0,00027	0,00003 0,00006 0,00008 0,00013 0,00016
Кадмий	0,0001 0,0002 0,0003 0,0005 0,001	0,00004 0,00008 0,00011 0,00017 0,0003	0,00005 0,00010 0,00014 0,00022 0,0004	0,00003 0,00006 0,00008 0,00013 0,0002

Продолжение табл. 3

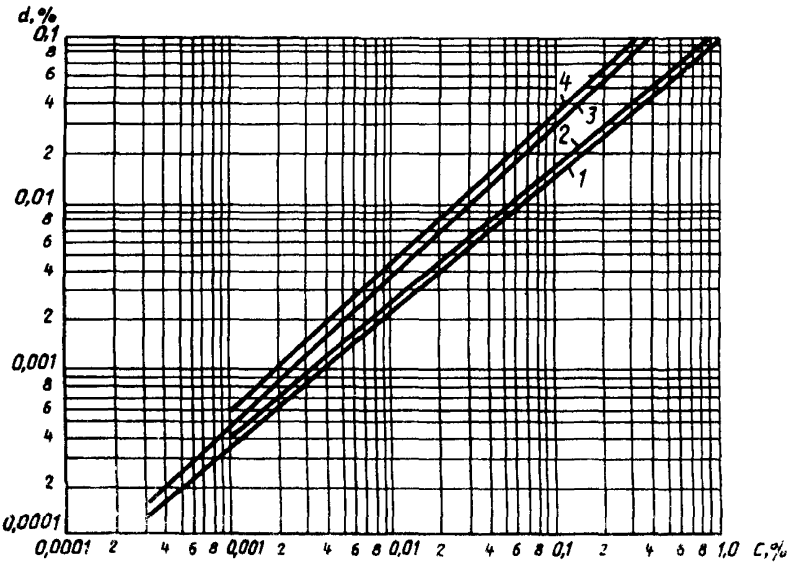
Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Нормируемый показатель точности Δ, %
		результатов двух параллельных определений *d*	двух результатов анализа *D*	
Мышьяк	0,0005 0,001	0,00017 0,0003	0,00022 0,0004	0,00013 0,0002
Фосфор	0,0003 0,0005 0,001	0,00011 0,00017 0,0003	0,00014 0,00022 0,0004	0,00008 0,00013 0,0002

Примеры построения зависимости допускаемых расхождений от массовых долей примесей приведены на черт. 2 и 3.



1 — цинк; *2* — свинец, олово; *3* — кадмий, мышьяк, фосфор, сурьма, висмут

Черт 2



1 — кобальт, марганец; *2* — железо; *3* — медь; *4* — кремний, магний, алюминий

Черт. 3

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Рекомендуемое

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

СО для градуировки и СС представляют собой порошки оксида никеля с введенными добавками определяемых элементов, полученные путем растворения чистой основы (никеля) в азотной кислоте, введения дозируемых добавок растворов примесей и последующего выпаривания и термического разложения смеси нитратов.

Состав СО для градуировки определяется маркой анализируемой продукции. СС по химическому составу и физическим свойствам должны быть адекватны анализируемым пробам, поэтому их состав должен соответствовать составу анализируемой продукции, а условия приготовления полностью тождественны условиям подготовки проб к анализу.

Аттестацию СО и СС проводят по процедуре приготовления (по расчету)*.

1. Аппаратура, материалы и реактивы

Печь муфельная любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру 800—850 °С

Весы аналитические на 200 г разновесами.

Аппарат для бидистилляции воды.

Прибор для перегонки азотной кислоты.

Ступка агатовая или яшмовая.

Чашки выпарительные кварцевого стекла по ГОСТ 19908

Колбы и стаканы термически устойчивого стекла по ГОСТ 19908 или ГОСТ 25336. Лабораторная мерная посуда.

Вода дистиллированная дважды перегнанная.

Кислота азотная х.ч. по ГОСТ 4461, или особо чистая по ГОСТ 11125, или ч.д.а. по ГОСТ 4461, перегнанная в кварцевом аппарате.

Кислота серная по ГОСТ 4204

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Спирт этиловый технический ректификованный высшей очистки по ГОСТ 18300.

Никель марки Н-0 по ГОСТ 849 или никелевый порошок марки НПК-0 по ГОСТ 9722.

---

* При приготовлении образца для спектрального анализа никеля марки Н-0 и никелевого порошка марок ПНК-У и ПНК-О учет исходного загрязнения основы железом проводят по ГОСТ 13047.14 или по методу добавок.

Кобальт марки К-0 по ГОСТ 123.
Медь катодная марки МООК по ГОСТ 546.
Железо восстановленное.
Кальций углекислый по ГОСТ 4530.
Магний металлический по ГОСТ 804.
Кремния двуокись по ГОСТ 9428.
Тетраэтоксисилан ТУ 6—09—19—93.
Марганец металлический по ГОСТ 6008.
Алюминий порошок по ГОСТ 5494.
Цинк по ГОСТ 3640.
Свинец по ГОСТ 3778.
Висмут по ГОСТ 10928.
Олово по ГОСТ 860.
Кадмий по ГОСТ 1467.
Мышьяк.
Сурьма по ГОСТ 1089.
Фосфор красный по ГОСТ 8655.

Допускается использовать вместо чистых металлов их оксиды или нитраты известного стабильного состава.

2. Приготовление стандартных образцов и синтетических смесей

Навеску никеля или никелевого порошка растворяют при умеренном нагревании в азотной кислоте (1:1), расход кислоты 7—8 $см^3$ на один грамм металла.

Стандартные растворы примесей готовят растворением чистых металлов в азотной кислоте. Навески кобальта, железа, меди, марганца, магния, кальция, алюминия, цинка, свинца, висмута, кадмия и фосфора растворяют при нагревании в азотной кислоте (1:1), сурьму растворяют с добавлением винной кислоты, мышьяк растворяют в концентрированной горячей азотной кислоте. Растворы примесей охлаждают, переводят в мерные колбы и доводят до требуемого объема дистиллированной водой или разбавленной азотной кислотой. Навеску олова растворяют в концентрированной серной кислоте и доводят разбавленной серной кислотой (1:2).

Рассчитанные объемы примесей вводят в никелевый раствор. Дозировку растворов примесей осуществляют с помощью бюретки. Кремний вводят в виде тщательно растертого порошка диоксида кремния или в виде спиртового раствора тетраэтоксисилана.

Полученные стандартные растворы выпаривают в кварцевых чашах до сухих солей, а соли прокаливают в муфельной печи при температуре 800—850 °С до полного разложения солей и удаления оксидов азота.

Образующиеся смеси оксидов растирают в ступке или измельчают любым способом, исключающим загрязнение материала определяемыми элементами. Полученные измельченные и усредненные порошки оксидов никеля после соответствующей аттестации по расчету и утверждения используют при проведении анализа.

Погрешность аттестации характеризуется полушириной доверительного интервала и при 0,95 доверительной вероятности не превышает 5 % от аттестованной характеристики.

СО и СС хранят в стеклянных или полиэтиленовых банках с завинчивающимися крышками. Способ хранения должен исключать возможность загрязнения и увлажнения материала.

Срок действия СО при соблюдении условий хранения — 10 лет.

3. Примеры расчета дозированных добавок для приготовлении градуировочных стандартных образцов и синтетических смесей

3.1. Расчет дозированных добавок для приготовления комплекта градуировочных стандартных образцов

Пример приготовления градуировочных стандартных образцов приведен из расчета синтеза комплекта, состоящего из шести образцов для определения примесей в никеле марок Н-0, Н-1, Н-2. Рекомендуемый состав стандартных образцов приведен в табл 4.

В табл 5 приведены концентрации стандартных растворов, вводимых элементов и требуемые объемы этих растворов на 100 г никеля или никелевого порошка для воспроизведения состава, приведенного в табл. 4.

Исходный раствор с массовой концентрацией 0,002 г/см^3 готовят, растворяя навеску металла или другого реактива в азотной кислоте. Навеска должна быть не менее 0,5 г.

Таблица 4

Определяемый элемент	Массовая доля элемента, % к никелю, в образцах					
	1	2	3	4	5	6
Кобальт	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Железо	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Медь	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,03
Марганец	0,0005	0,001	0,002	0,005	—	—
Кремний	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	—
Магний	0,0005	0,001	0,002	0,005	—	—
Алюминий	0,0005	0,001	0,002	0,005	—	—
Свинец	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,001	0,002
Цинк	0,0003	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
Висмут	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,001	—
Сурьма	0,0001	0,0003	0,0005	0,001	—	—
Кадмий	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,001	—
Мышьяк	0,0003	0,0005	0,001	0,002	—	—
Фосфор	0,0003	0,0005	0,001	0,002	—	—
Олово	0,0001	0,0003	0,0005	0,001	—	—

Таблица 5

Массовая доля элемента, % к никелю, в СО	Массовая концентрация раствора, г/см³	Объем вводимого раствора на 100 г основы, см³
0,0001	0,00002	5
0,0002	0,00002	10
0,0003	0,00002	15
0,0005	0,00002	25
0,001	0,0002	5
0,002	0,0002	10
0,003	0,0002	15
0,005	0,0002	25
0,01	0,002	5
0,02	0,002	10
0,03	0,002	15
0,05	0,002	25
0,1	0,002	50

3.2. Расчет дозированных добавок для приготовления синтетических смесей

Пример приведен из расчета синтеза синтетических смесей двух составов массой 20 г каждый для контроля правильности определения примесей в никеле марок Н-1у, Н-1.

Рекомендуемый состав смесей для проверки правильности и вводимые добавки в расчете на 20 г никеля приведены в табл. 6.

Добавки вводят в раствор, содержащий 20 г никеля.

Раствор тщательно перемешивают и делят приблизительно на две части Далее выпаривание и термическое разложение ведут для каждой части независимо, получая для каждого состава две смеси массой порядка 10 г.

Таблица 6

Номер образца	Определяемый элемент	Массовая доля элемента в СС, %	Вводимая добавка на 20 г никеля, г	Массовая концентрация используемого раствора, г/см³	Объем вводимого раствора, см³
СС 1.1; 1.2	Кобальт	0,05	0,01	0,001	10
	Железо	0,005	0,001	0,0001	10
	Медь	0,005	0,001	0,0001	10
	Свинец	0,0005	0,0001	0,00001	10
	Цинк	0,0005	0,0001	0,00001	10
СС 2.1; 2.2	Кобальт	0,1	0,02	0,001	20
	Железо	0,01	0,002	0,0001	20
	Медь	0,01	0,002	0,0001	20
	Свинец	0,001	0,0002	0,00001	20
	Цинк	0,001	0,0002	0,00001	20

Приложения 1, 2. **(Введены дополнительно, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Б.Г. Галактионов, канд. техн. наук (руководитель темы); **Д.М. Шварц, Н.А. Жукова, И.В. Коновалова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 23.02.78 № 532**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 6012—67**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ Р 8.563—96	5.5
ГОСТ Р 8.010—90	5.5
ГОСТ 8.315—91	Разд. 2
ГОСТ 12.0.004—90	6.13
ГОСТ 12 1.004—91	6.14
ГОСТ 12 1.005—88	6.8
ГОСТ 12.1.007—76	6.8
ГОСТ 12.1.030—81	6.1
ГОСТ 12.2.007.0—75	6.1
ГОСТ 12.3.002—75	6.13
ГОСТ 12.3.019—80	6.1
ГОСТ 12.4.009—83	6.14
ГОСТ 12.4.021—75	6.6; 6.7; 6.11
ГОСТ 61—75	Разд. 2
ГОСТ 83—79	Разд. 2, 5а.1.1
ГОСТ 123—78	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 195—77	Разд. 2
ГОСТ 244—76	Разд. 2
ГОСТ 492—73	Вводная часть
ГОСТ 546—88	Приложение 2
ГОСТ 804—93	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 849—70	Вводная часть, 1.2, 5.4, приложение 2
ГОСТ 859—78	5а.1.1
ГОСТ 860—75	Приложение 2
ГОСТ 1089—82	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 1467—93	Приложение 2

Продолжение

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 2789—73	Разд. 2
ГОСТ 3118—77	Разд. 2, 5а.1.1
ГОСТ 3640—94	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 3778—77	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 4160—74	Разд. 2
ГОСТ 4204—77	Приложение 2
ГОСТ 4461—77	Разд. 2, приложение 2
ГОСТ 4530—76	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 5494—95	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 5817—77	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 6008—90	Приложение 2
ГОСТ 6709—72	Разд. 2, 5а.1.1
ГОСТ 8655—75	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 9147—80	Разд. 2
ГОСТ 9428—73	Приложение 2
ГОСТ 9722—79	Вводная часть 5.4, 5а.1.1, 6.9. приложение 2
ГОСТ 9723—73	5а.1.1
ГОСТ 9849—86	5а.1.1
ГОСТ 10157—79	5а.1.1
ГОСТ 10928—90	Приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 11125—84	Разд. 2, приложение 2, 5а.1.1
ГОСТ 13047.1-81 — ГОСТ 13047.13-81	5.5
ГОСТ 13047.14—81	5.5, приложение 2
ГОСТ 13047.15-81 — ГОСТ 13047.18-81	5.5
ГОСТ 18300—87	Приложение 2
ГОСТ 19627—74	Разд. 2
ГОСТ 19908—90	Разд. 2, приложение 2
ГОСТ 21130—75	6.1
ГОСТ 23148—78	1.2
ГОСТ 24231—80	1.2
ГОСТ 25086—87	1.1, 1.4, 5.5
ГОСТ 25336—82	Разд. 2, приложение 2
ГОСТ 25664—83	Разд. 2

5. Постановлением Госстандарта от 27.07.92 № 779 снято ограничение срока действия

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (февраль 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в июне 1981 г., декабре 1983 г., декабре 1988 г., июле 1992 г. (ИУС 8—81, 4—84, 3—89, 10—92)

Редактор *М И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В Е Нестерова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд лиц. № 021007 от 10 08.95. Сдано в набор 14.04.97. Подписано в печать 06 05.97.
Усл печ л 2,32. Уч.-изд. л. 2,20. Тираж 171 экз. С490. Зак. 344.

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер , 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru