

Изменение № 4 ГОСТ 8776—79 Кобальт. Метод спектрального анализа

Утверждено и введено в действие Постановлением Госстандарта России от 27.07.92 № 778.

Дата введения 01.01.93

Наименование стандарта изложить в новой редакции: «Кобальт. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа

Cobalt. Methods of chemical-atomic-emission spectral analysis».

Вводную часть изложить в новой редакции: «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 кобальте по ГОСТ 123—78 и кобальтовом порошке по ГОСТ 9721—79».

Пункт 1.3. Исключить слова: «Из каждой навески готовят три таблетки для получения значения трех параллельных измерений. За результат определения принимают среднее арифметическое трех параллельных измерений».

Раздел 1а. Заменить ссылки: ГОСТ 12.1.005—76 на ГОСТ 12.1.005—88, ГОСТ 12.0.004—79 на ГОСТ 12.0.004—90, ГОСТ 12.1.004—85 на ГОСТ 12.1.004—91.

Стандарт дополнить разделом — 1б:

«1б. Химико-атомно-эмиссионный метод с дугой постоянного тока в качестве источника возбуждения спектра

Диапазоны определяемых массовых долей примесей составляют, %:

алюминий	0,0005—0,1
висмут	0,00005—0,001
железо	0,002—1,0
кадмий	0,0001—0,01
кремний	0,0005—0,3
марганец	0,0001—0,3
медь	0,00005—0,3
мышьяк	0,0003—0,01
магний	0,0001—0,005
никель	0,002—1,0
олово	0,00005—0,005
сурьма	0,0001—0,01
свинец	0,0001—0,01
фосфор	0,0003—0,005
цинк	0,0003—0,01

Метод основан на возбуждении спектра в глобульной дуге постоянного тока с последующей его регистрацией или фотографическим способом на спектрографе, либо 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 кобальта.

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

Раздел 2. Заменить ссылку: ГОСТ 19908—80 на ГОСТ 19908—90.

Пункт 5.5. Заменить ссылку: ГОСТ 8.504—84 на ГОСТ 8.010—90.

Стандарт дополнить разделом — 6:

«6. Химико-атомно-эмиссионный метод с индукционно-связанной плазмой в качестве источника возбуждения спектра

Метод предназначен для определения содержания примесей в кобальте по ГОСТ 123—78 и в кобальтовом порошке по ГОСТ 9721—79.

Диапазоны определяемых массовых долей примесей составляют, %:

алюминий	0,0005—0,005
висмут	0,002—0,01
железо	0,001—1,0
кадмий	0,0002—0,005
кремний	0,0005—0,1
магний	0,001—0,01
марганец	0,0002—0,3
медь	0,0005—0,3
мышьяк	0,001—0,01
никель	0,001—1,0
олово	0,0003—0,005
свинец	0,001—0,01
сурьма	0,0005—0,005
фосфор	0,001—0,005
цинк	0,0005—0,01

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

6.1. Аппаратура, материалы и реактивы

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

Аргон по ГОСТ 10157—79.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:2.

Алюминий порошок по ГОСТ 5494—71.

Висмут по ГОСТ 10928—90.

Железо восстановленное по ГОСТ 9849—86.

Кадмий по ГОСТ 1467—77.

Кобальт марки КО по ГОСТ 123—78.

Натрий кремнекислый по ТУ 6—09—5337—87.

Никелевый порошок марки ПНК-У или ПНК-О по ГОСТ 9722—79.

Магний первичный по ГОСТ 804—72.

Медь катодная по ГОСТ 859—78.

Мышьяк по ОСТ 6—12—112—73.

Олово по ГОСТ 860—75.

Свинец по ГОСТ 3778—77.

Сурьма по ГОСТ 1089—82.

Фосфор красный по ГОСТ 8655—75.

Цинк по ГОСТ 3640—79.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72, дважды перегнанная.

Матричный раствор кобальта № 0

100,00 г кобальта помещают в стакан вместимостью 1000 см³, добавляют 50 см³ воды и небольшими порциями (по 5—10 см³) 400 см³ азотной кислоты; растворяют при нагревании. Раствор разбавляют водой, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора № 0 содержит 100 мг кобальта.

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

По 0,5000 г магния, марганца, меди и железа отдельно растворяют в 25 см³ азотной кислоты (1:1) при нагревании.

Полученные растворы переводят в одну мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой, перемешивают.

1 см³ раствора № 1 содержит по 0,5 мг магния, марганца, меди и железа:
Стандартный раствор № 2 (содержит алюминий, цинк)

По 0,4000 г алюминиевого порошка и цинка растворяют отдельно в 25 см³ азотной кислоты при нагревании. Каждый раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают.

По 25 см³ растворов алюминия и цинка отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой, перемешивают.

1 см³ 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 см³ азотной кислоты при нагревании;

б) 0,5000 г мышьяка растворяют в 100 см³ горячей азотной кислоты при нагревании;

в) 0,5000 г сурьмы растворяют в 50 см³ азотной кислоты при нагревании с добавкой 2,5 г винной кислоты.

Полученные растворы охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 20 см³ полученного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ 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 см³ азотной кислоты при нагревании.

Полученные растворы охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 20 см³ полученного раствора отбирают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора № 4 содержит по 0,01 мг олова, свинца и висмута.

Стандартный раствор № 5 (содержит никель)

0,5000 г никелевого порошка растворяют при нагревании в 25 см³ азотной кислоты. Раствор разбавляют водой, охлаждают, фильтруют, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора № 5 содержит 0,5 мг никеля.

Стандартный раствор № 6 (содержит кремний)

1,0119 г натрия кремнекислого растворяют в 20 см³ раствора углекислого натрия массовой концентрации 200 г/дм³. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора № 6 содержит 0,1 мг кремния.

6.1.2. 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.

6.2. Подготовка к анализу

6.2.1. *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 см³ отбирают указанные в табл. 1а объемы матричного и стандартных растворов, доливают до метки водой и перемешивают.

В случае использования стандартных растворов по п. 6.1.2 объем отбираемого раствора устанавливают в зависимости от содержания в нем определяемого элемента.

Таблица 1а

Раствор равнения	Объемы стандартных растворов, см ³						
	№ 0	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
A	10	—	—	—	—	—	—
B	10	20	10	10	10	20	10
R	—	20	10	10	10	20	10

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

Таблица 2а

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	10000	10000	—
Магний	—	100	100
Марганец	—	100	100
Медь	—	100	100
Мышьяк	—	1	1
Никель	—	100	100
Олово	—	1	1
Свинец	—	1	1
Сурьма	—	1	1
Фосфор	—	1	1
Цинк	—	10	10

Допускается разбавление раствора В раствором А и раствора R бидистиллированной водой в случае превышения диапазона чувствительности спектрометра по какому-либо из определяемых элементов.

6.2.2. Приготовление растворов проб

6.2.2.1. От анализируемой пробы отбирают две навески по 10,0000 г каждая. Навески помещают в стаканы вместимостью 1000 см³, доливают 10 см³ воды и постепенно (по 5—10 см³) доливают 100 см³ азотной кислоты. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 1000 см³, доливают до метки воды и перемешивают.

6.2.2.2. Пробы кобальта марки КО перед растворением обрабатывают для удаления поверхностных загрязнений железом. Навеску кобальта массой 15 г помещают в стакан вместимостью 500 см³ и добавляют 100 см³ 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.

6.2.3. 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.

6.3. Проведение анализа

6.3.1. Длины волн рекомендуемых аналитических линий и диапазоны определяемых массовых долей представлены в табл. 3а. Из приведенных линий для конкретной аналитической методики выбирают оптимальные линии в зависимости от массовых долей элементов в пробах, типа спектрометра, возможности размещения выходных целей на каретках прибора. Допускается использование других аналитических линий, если они обеспечивают определение массовых долей примесей в требуемом диапазоне с точностью, установленной данным стандартом.

6.3.2. В случае работы на монохроматоре проверяют положение аналитических линий, используя раствор R.

6.3.3. 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.

6.3.4. Допускается применять другие методы нахождения градуировочной зависимости.

6.3.5. Для каждого раствора анализируемых проб выполняют три параллельных измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов.

Таблица 3а

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Алюминий	309,271	0,0005—0,005
	396,152	0,0005—0,005
Висмут	223,061	0,002—0,01
	206,170	0,005—0,01
Железо	259,940	0,001—1,0
	238,204	0,001—1,0
	234,349	0,002—1,0
Кадмий	226,502	0,0002—0,005
	214,438	0,0004—0,005
Кремний	251,611	0,0005—0,1
Магний	279,553	0,001—0,01

Таблица 4а

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ , %
		результатов двух параллельных определений d	результатов двух повторных анализов D	
Алюминий	0,00050	0,00023	0,00028	0,00017
	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0020	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0015	0,0019	0,0011
Бисмут	0,0020	0,0006	0,0007	0,0004
	0,0050	0,0012	0,0015	0,0009
	0,010	0,0024	0,0030	0,0019
Железо	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0030	0,0009	0,0012	0,0007
	0,0050	0,0015	0,0019	0,0011
	0,010	0,003	0,004	0,002
	0,030	0,007	0,009	0,005
	0,10	0,018	0,022	0,013
	0,20	0,028	0,030	0,018
	0,50	0,06	0,07	0,04
	1,00	0,11	0,14	0,08
Кадмий	0,00020	0,00008	0,00010	0,00006
	0,00030	0,00017	0,00020	0,00012
	0,00050	0,00026	0,00030	0,00018
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0020	0,0006	0,0007	0,0004
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
Кремний	0,00050	0,00025	0,00030	0,00018
	0,0010	0,0006	0,0007	0,0004
	0,0050	0,0015	0,0019	0,0011
	0,010	0,003	0,004	0,002
	0,030	0,007	0,009	0,005
	0,050	0,011	0,014	0,008
Магний	0,010	0,0024	0,030	0,018
	0,0010	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0015	0,0019	0,0011
	0,010	0,0028	0,0030	0,0019
Марганец	0,00020	0,00007	0,00009	0,00005
	0,00050	0,00016	0,00020	0,00012
	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0009	0,0011	0,0007
	0,010	0,0019	0,0024	0,0011
	0,030	0,004	0,005	0,003
	0,070	0,007	0,009	0,005
	0,10	0,010	0,012	0,007
	0,30	0,025	0,030	0,018
Медь	0,00050	0,00015	0,00019	0,00011
	0,0010	0,00029	0,00040	0,00019
	0,0050	0,0011	0,0014	0,0008
	0,010	0,0022	0,0027	0,0016
	0,020	0,004	0,005	0,003
	0,030	0,006	0,007	0,004
	0,050	0,008	0,010	0,006

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых массовых долей, %
Марганец	257,610	0,0002—0,1
	259,373	0,0007—0,3
Медь	324,754	0,0005—0,3
	224,700	0,001—0,3
Мышьяк	189,042	0,001—0,01
	200,334	0,003—0,01
Никель	351,505	0,001—1,0
	352,454	0,001—1,0
Олово	283,999	0,0003—0,005
Свинец	283,306	0,001—0,01
Сурьма	206,833	0,0005—0,005
Фосфор	213,618	0,001—0,005
Цинк	206,200	0,0005—0,01

6.4. Обработка результатов

6.4.1. Полученные три значения интенсивностей (I) аналитических линий определяемых элементов усредняют, получая I ср. для каждой навески пробы. По значениям I ср. находят содержания определяемых элементов в растворе по соответствующим градуировочным зависимостям.

Массовую долю примеси (X) в процентах к кобальту вычисляют по формуле

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

где C_x — содержание определяемых примесей в растворе, мг/дм³;

V — объем раствора пробы, дм³;

m — масса навески пробы, г.

6.4.2. 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. 4а. Для промежуточных значений массовых долей расчет допускаемых расхождений и показателей точности проводят линейной интерполяцией.

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.

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемое расхождение, %		Показатель точности Δ , %
		результатов двух параллельных определений d	результатов двух повторных анализов D	
Медь	0,080	0,011	0,014	0,008
	0,10	0,015	0,019	0,011
	0,30	0,04	0,05	0,03
Мышьяк	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0020	0,0007	0,0009	0,0005
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
	0,010	0,003	0,004	0,002
Никель	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0009	0,0011	0,0007
	0,010	0,0019	0,0024	0,0014
	0,050	0,006	0,007	0,004
	0,10	0,010	0,012	0,007
	0,30	0,025	0,030	0,019
	0,40	0,04	0,05	0,03
	0,50	0,04	0,05	0,03
	1,00	0,06	0,07	0,04
Олово	0,00030	0,00026	0,00030	0,00019
	0,0004	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0007	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0010	0,0005	0,0006	0,0004
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
Свинец	0,0010	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0050	0,0014	0,0017	0,0010
	0,010	0,0024	0,0030	0,0018
Сурьма	0,00050	0,00020	0,00025	0,00015
	0,0006	0,0003	0,0004	0,0002
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0050	0,0011	0,0014	0,0008
Фосфор	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0020	0,0008	0,0010	0,0006
	0,0030	0,0011	0,0014	0,0008
	0,0050	0,0015	0,0018	0,0011
Цинк	0,00050	0,00026	0,00030	0,00019
	0,0010	0,0004	0,0005	0,0003
	0,0020	0,0006	0,0009	0,0005
	0,0030	0,0008	0,0010	0,0006
	0,010	0,0024	0,0030	0,0018

6.5. Контроль точности результатов анализа — по п. 5.5.

Числовые значения нормированных показателей точности приведены в табл. 4а.

Приложение 1. Заменить ссылки: ГОСТ 19908—80 на ГОСТ 19908—90, ГОСТ 6008—82 на ГОСТ 6008—90, ГОСТ 10928—75 на ГОСТ 10928—90.