ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 4943— 2010

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определение содержания меди. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

ISO 4943:1985
Steel and cast iron — Determination of copper content — Flame atomic absorption spectrometric method
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

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 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 3

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 октября 2010 г. № 312-ст

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 4943:1985 «Сталь и чугун. Определение содержания меди. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени» (ISO 4943:1985 «Steel and cast iron — Determination of copper content — Flame atomic absorption spectrometric method»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 1
5 Аппаратура 2
6 Отбор проб 3
7 Проведение анализа 3
8 Обработка результатов 5
9 Протокол испытаний 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определение содержания меди. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

Steel and iron.
Determination of copper content. Flame atomic absorption spectrometric method

Дата введения — 2011—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени для определения массовой доли меди в стали и чугуне в диапазоне от 0,004 % до 0,5 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты[1]:

ИСО 5725-1[2] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения [ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions]

ИСО 14284[3] Сталь и чугун. Отбор и приготовление образцов для определения химического состава (ISO 14284, Steel and iron — Sampling and preparation of samples for the determination of chemical composition)

3 Сущность метода

Настоящий метод основан на растворении аналитической навески в смеси хлористоводородной, азотной и хлорной кислот, распылении раствора в воздушно-ацетиленовое пламя, спектрометрическом измерении величины атомной абсорбции излучения с резонансной линией 324,7 нм, испускаемой лампой с полым медным катодом.

4 Реактивы

При проведении анализа, если не установлено иное, используют реактивы установленной аналитической степени чистоты с очень низким содержанием меди и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

---

[1] Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. В случае недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

[2] Настоящий стандарт введен взамен отмененного стандарта ИСО 5725:1986 «Прецизионность методов испытаний. Определение повторяемости и воспроизводимости результатов стандартного метода с помощью межлабораторных испытаний» (ISO 5725:1986, Precision of test methods — Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests) в части общих принципов и определений.

[3] Настоящий стандарт введен взамен отмененного стандарта ИСО 377:1985 «Сварочная сталь. Отбор и приготовление образцов и проб» (ISO 377:1985, Wrought steel — Selection and preparation of samples and test pieces) в части отбора и подготовки проб для химического анализа.

Издание официальное

Используют, по возможности, только свежеприготовленную дистиллированную или деионизованную воду.

4.1 Железо высокой чистоты с массовой долей меди менее 0,0005 %.

4.2 Смесь хлористоводородной и азотной кислот

Смешивают три объемные части хлористоводородной кислоты ($\rho \approx 1{,}19$ г/см^3), одну объемную часть азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}40$ г/см^3) и две объемные части воды.

Готовят смесь непосредственно перед использованием.

4.3 Смесь хлористоводородной, азотной и хлорной кислот

Смешивают 20 см^3 хлористоводородной кислоты ($\rho \approx 1{,}19$ г/см^3), 55 см^3 азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}40$ г/см^3) и 75 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}54$ г/см^3).

Примечание — Допускается использовать и хлорную кислоту плотностью 1,67 г/см^3. 100 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}54$ г/см^3) эквивалентны 79 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}67$ г/см^3).

4.4 Медь, стандартный раствор

4.4.1 Основной раствор с концентрацией меди 1 г/дм^3

Навеску меди высокой чистоты (степень чистоты более 99,95 %) массой 1,000 г, измеренной с погрешностью в пределах $\pm$ 0,0001 г, помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют в 25 см^3 азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}40$ г/см^3, разбавленной 1:4). Стакан накрывают часовым стеклом. Когда навеска полностью растворится, раствор выпаривают на водяной бане до начала выпадения солей. Соли растворяют в воде, охлаждают раствор и переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.4.2 Стандартный раствор с концентрацией меди 20 мг/дм^3

Помещают 20,0 см^3 основного раствора (4.4.1) в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 20 мкг меди.

Этот стандартный раствор готовят непосредственно перед использованием.

5 Аппаратура

При проведении анализа используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр

Лампа с полым медным катодом; используют воздух и чистый ацетилен, не содержащие воду, масло и медь, чтобы обеспечить устойчивое, прозрачное, обедненное горючим пламя.

Применяемый атомно-абсорбционный спектрометр считают пригодным к работе, если после настройки в соответствии с 7.3.4 он обеспечивает предел обнаружения и характеристическую концентрацию, хорошо совпадающие со значениями, приведенными изготовителем, и удовлетворяет критериям точности, приведенным в 5.1.1.

5.1.1 Минимальная точность

Рассчитывают стандартное отклонение десяти значений абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора. Стандартное отклонение не должно превышать 1,0 % среднего значения абсорбции.

Рассчитывают стандартное отклонение десяти значений абсорбции наименее концентрированного градуировочного раствора (исключая нулевой раствор). Стандартное отклонение не должно превышать 0,5 % среднего значения абсорбции для наиболее концентрированного градуировочного раствора.

Желательно также, чтобы прибор удовлетворял дополнительным требованиям, приведенным в 5.1.1.1—5.1.1.3.

5.1.1.1 Характеристическая концентрация

Характеристическая концентрация меди в матрице, аналогичной (по составу) конечному анализируемому раствору аналитической навески, должна быть менее 0,10 мкг/см^3 меди.

5.1.1.2 Предел обнаружения

Предел обнаружения вычисляют как удвоенное стандартное отклонение десяти измерений значений абсорбции раствора, содержащего соответствующий элемент с выбранным уровнем концентрации, дающим абсорбцию чуть выше, чем нулевой раствор.

Предел обнаружения меди в матрице, аналогичной конечному анализируемому раствору аналитической навески, должен быть менее 0,15 мкг/см^3 меди.

5.1.1.3 Линейность графика

Наклон градуировочного графика для верхних 20 % концентрационной области, выраженной как изменение в абсорбции, не должен быть менее 0,7 значений наклона для нижних 20 % концентрационной области, выраженной как изменение в абсорбции, определенных таким же способом.

Для прибора с автоматической градуировкой по двум или более стандартным образцам до проведения анализа следует установить, используя показания абсорбции, выполняются ли выше изложенные требования к линейности графика.

5.2 Вспомогательное оборудование

Рекомендуется применять самописец с ленточной диаграммой и/или цифровое считывающее устройство для оценки критериев по 5.1.1 и для всех последующих измерений.

Можно применять расширение шкалы до тех пор, пока наблюдаемый шум не превысит погрешность считывающего устройства, и расширение шкалы обязательно использовать для значений абсорбции менее 0,1. Если необходимо применять расширение шкалы, а прибор не имеет устройства для считывания значения коэффициента расширения шкалы, то это значение можно рассчитывать простым делением значений абсорбции, полученных при измерении абсорбции подходящего раствора, с расширением и без расширения шкалы.

6 Отбор проб

Подготовку проб проводят в соответствии с ИСО 14284 или другими нормативными документами на чугун, например национальными стандартами.

7 Проведение анализа

Предупреждение — Пары хлорной кислоты взрывоопасны в присутствии аммиака, паров азотистой кислоты и любых органических материалов.

Система распыления и дренажная система должны быть хорошо отмыты от хлорной кислоты по окончании работы с ней.

Примечание — Всю стеклянную посуду необходимо сначала промыть в хлористоводородной кислоте ($\rho \approx 1{,}19$ г/см^3, разбавленной 1:1), а затем в воде. Количество меди, присутствующее в стаканах и колбах, можно проверить, измеряя абсорбцию дистиллированной воды, налитой в стеклянную посуду после того, как она была промыта кислотой.

7.1 Аналитическая навеска

Взвешивают 0,500 г испытуемого образца с погрешностью до 0,001 г.

7.2 Холостой опыт

Холостой опыт проводят параллельно с проведением анализа и по той же методике, используя такие же количества всех реактивов.

7.3 Проведение анализа

7.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Помещают аналитическую навеску (7.1) в стакан вместимостью 250 см^3. Небольшими порциями добавляют 20 см^3 смеси хлористоводородной, азотной и хлорной кислот (4.3), накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до тех пор, пока не прекратится процесс растворения. Выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. При температуре, обеспечивающей стекание конденсата паров хлорной кислоты по внутренним стенкам стакана, выпаривают еще 1 мин.

Примечание — Пробы, которые плохо растворяются в смеси хлористоводородной, азотной и хлорной кислот (4.3), сначала растворяют в 10 см^3 смеси хлористоводородной и азотной кислот (4.2).

После охлаждения добавляют 25 см^3 воды и слегка нагревают для растворения солей. Снова охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Разбавляют водой до метки и перемешивают.

Фильтруют раствор, декантируя, через сухую фильтровальную бумагу средней плотности для отделения осадка, например графита, кремниевой и/или вольфрамовой кислот, а фильтрат собирают в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Если предполагается, что содержание меди в испытуемом образце превышает по массовой доле 0,1 %, то раствор следует разбавить водой.

Переносят 20,0 см^3 полученного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Примечание — Если для получения испытуемого раствора исходный раствор необходимо разбавить, то таким образом разбавляют и раствор холостого опыта (7.2).

7.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Помещают (10 ± 0,01) г железа (4.1) в стакан вместимостью 1 дм^3. Добавляют маленькими порциями 400 см^3 смеси хлористоводородной, азотной и хлорной кислот (4.3) и осторожно нагревают до полного растворения.

Когда растворение завершится, выпаривают, пока не появятся белые пары хлорной кислоты. Оставляют выделяться пары 1 мин при такой температуре, когда достигается устойчивое орошение белыми парами хлорной кислоты стенок стакана.

После охлаждения добавляют 100 см^3 воды и слегка нагревают до растворения солей. Снова охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3. Разбавляют водой до метки и перемешивают.

7.3.2.1 Градуировочные растворы с массовой долей меди менее 0,1 %

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая помещают по 25,0 см^3 раствора железа (7.3.2). Используя пипетку или бюретку, добавляют в колбы соответственно 0 (нулевой раствор); 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см^3 стандартного раствора меди (4.4.2). Разбавляют водой до метки и перемешивают.

7.3.2.2 Градуировочные растворы с массовой долей меди от 0,1 % до 0,5 %

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая помещают по 5,0 см^3 стандартного раствора железа (7.3.2). Используя пипетку или бюретку, добавляют в колбы соответственно 0 (нулевой раствор); 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см^3 стандартного раствора меди (4.4.2). Разбавляют водой до метки и перемешивают.

Примечание — 1 см^3 стандартного раствора меди (4.4.2), разбавленного до 100 см^3, эквивалентен массовой доле меди, равной 0,004 %, — в случае 7.3.2.1 и массовой доле меди, равной 0,02 %, — в случае 7.3.2.2.

7.3.3 Настройка атомно-абсорбционного спектрометра

Характеристики атомно-абсорбционного спектрометра приведены в таблице 1.

Таблица 1

Тип лампы	С полым медным катодом
Длина волны	324,7 нм
Пламя	Воздушно-ацетиленовое, слегка обедненное горючим, отрегулированное на максимальную чувствительность по меди
Ток лампы	По рекомендации изготовителя
Ширина щели	По рекомендации изготовителя

Если отсутствуют рекомендации изготовителя относительно ширины щели, то для спектральной линии меди 324,7 нм рекомендуется устанавливать ширину щели от 0,3 до 1,0 нм.

Примечание — Следует строго придерживаться рекомендаций изготовителя и соблюдать следующие меры безопасности:

- учитывать взрывчатую природу ацетилена при регулировках, связанных с его использованием;
- защищать глаза оператора от ультрафиолетового излучения с использованием светофильтра;
- очищать головку горелки от нагара, образующегося солями хлорной кислоты и др. Плохо очищенная горелка может стать причиной вспышек;
- проверять заполнение сифона водой.

7.3.4 Оптимизация режима работы атомно-абсорбционного спектрометра

При подготовке прибора к работе необходимо следовать инструкции изготовителя.

После того, как отрегулированы ток лампы, ширина щели и потоки газов и зажжена горелка, распыляют воду до получения стабильных показаний прибора.

Устанавливают значение абсорбции на нуль, распыляя нулевой раствор (7.3.2.1 или 7.3.2.2).

Выбирают демпфирующую систему (настройку затухания) или время интегрирования для получения достаточно устойчивого сигнала, который удовлетворяет требованиям точности (5.1.1).

Регулируют пламя таким образом, чтобы оно было слегка обеднено горючим, а высота горелки была на 1 см ниже светового пути. Попеременно распыляют градуировочный раствор наибольшей концентрации и нулевой раствор, регулируя при этом поток газа и положение горелки (горизонтальное, вертикальное и угловое), до тех пор, пока разница в величинах абсорбции между градуировочными растворами не станет максимальной. Проверяют, точно ли выведен спектрометр на требуемую длину волны.

Оценивают критерии по 5.1.1 для того, чтобы убедиться, что прибор подготовлен для измерения.

7.3.5 Спектрометрические измерения

Применяют такое расширение шкалы, чтобы градуировочный раствор наибольшей концентрации давал отклонение почти на всю шкалу прибора. Многократно распыляют градуировочные растворы в порядке возрастания до тех пор, пока показания абсорбции для каждого раствора не дадут вполне определенную точность, что указывает на стабильность работы прибора. Выбирают два градуировочных раствора («сэндвичевых»), один из которых показывает абсорбцию немного меньше, а второй немного больше, по сравнению с испытуемым раствором. Распыляют эти растворы сначала в порядке возрастания, а затем в порядке убывания концентрации, причем испытуемый раствор распыляют между двумя градуировочными растворами, и в каждом случае измеряют величину абсорбции относительно воды. Снова распыляют весь набор градуировочных растворов.

Установлено, что эта методика не подходит для приборов с автоматической градуировкой, которые принимают только два градуировочных раствора. В этом случае не следует использовать два «сэндвичевых» градуировочных раствора для первичной градуировки, но их можно проанализировать поочередно с контролируемым раствором.

Распыляют градуировочные растворы многократно в течение серии измерений. Чистят горелку по мере необходимости, если результаты не удовлетворяют условиям точности из-за ее загрязнения.

Получают абсорбцию каждого градуировочного раствора.

Определяют абсорбцию испытуемого раствора и среднее значение абсорбции холостого опыта.

Переводят значения абсорбции испытуемого раствора и холостого опыта в милликилограммы на кубический сантиметр меди, используя градуировочный график (7.4).

7.4 Построение градуировочного графика

Необходимо строить отдельный градуировочный график для каждой серии измерений и для каждого ожидаемого диапазона массовых долей меди.

Прежде чем строить график, необходимо определить концентрацию (действительную или кажущуюся) нулевого раствора в градуировочной серии. Эта концентрация получается путем нанесения на график значений абсорбции первых трех градуировочных растворов и экстраполяции кривой на ось концентрации. Это значение концентрации (мкг/см^3 меди) прибавляют к значению концентрации каждого градуировочного раствора перед нанесением на градуировочный график.

Строят градуировочный график в виде зависимости значений абсорбции градуировочных растворов от массовой доли меди, выраженной в милликилограммах на кубический сантиметр. Сравнивают значения абсорбции для двух ближайших градуировочных растворов с графиком. Если их показания абсорбции не отличаются от графика более чем это позволяют допустимые критерии точности, то тогда значения, полученные для испытуемого раствора, считаются приемлемыми.

8 Обработка результатов

8.1 Метод расчета

Массовую долю меди X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_0 - C_1)K100}{10^6} \cdot \frac{100}{m} = \frac{(C_0 - C_1)K}{100m}, \quad (1)$$

где C_0 — концентрация меди в испытуемом растворе, полученная из градуировочного графика (7.4), мкг/см^3;

C_1 — концентрация меди в растворе холостого опыта, мкг/см^3;

K — коэффициент разбавления по 7.3.1:

$K = 1$ — для пробы с предполагаемой массовой долей меди 0,1 % и менее;

$K = 5$ — для проб с предполагаемой массовой долей меди более 0,1 %;

m — масса аналитической навески, г.

8.2 Точность

Плановая проверка этого метода проводилась в восьми лабораториях для пяти уровней содержания меди, причем каждая лаборатория проводила 4—5 определений на каждом уровне.

Статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ИСО 5725-1 при доверительной вероятности 0,95.

Полученные данные показали логарифмическую зависимость результатов анализа между массовой долей меди, пределом повторяемости (сходимости) и пределом воспроизводимости в диапазоне массовой доли меди от 0,02 % до 5 %. Часть диапазона приведена в таблице 2.

Таблица 2 В процентах

Массовая доля меди	Предел повторяемости (сходимости) r	Предел воспроизводимости R
0,005	0,0004	0,0007
0,010	0,0007	0,0013
0,020	0,0013	0,0025
0,050	0,0031	0,0057
0,100	0,0060	0,011
0,20	0,012	0,020
0,50	0,028	0,046

Расхождение между двумя единичными результатами, найденное при идентичном испытании материала одним аналитиком, использующим одну и ту же аппаратуру и осуществляющим испытание в пределах короткого промежутка времени, будет превышать предел повторяемости r в среднем не более чем в одном случае из 20 при обычном и правильном выполнении операций методики.

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученное двумя исполнителями в различных лабораториях на одном и том же испытуемом материале, будет превышать предел воспроизводимости R в среднем не более чем в одном случае из 20 при обычном и правильном выполнении операций методики.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) используемый метод со ссылкой на настоящий стандарт;

b) результаты испытаний;

c) особенности, отмеченные при выполнении испытаний;

d) любые операции, не предусмотренные настоящим стандартом, или любые дополнительные операции, способные повлиять на результаты испытаний.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 5725-1:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения»
ИСО 14284:1996	IDT	ГОСТ Р ИСО 14284—2009 «Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты.

УДК 669.14:620.196.2:006.354 ОКС 77.080.01 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: сталь, чугун, определение массовой доли меди, спектрометрический метод, атомная абсорбция в пламени

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 22.03.2011. Подписано в печать 30.03.2011. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 174 экз. Зак. 213.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.