

Изменение № 2 ГОСТ 9717.3—82 Медь. Метод спектрального анализа по окисным стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра

Утверждено и введено в действие Постановлением Госстандарта России от 03.11.92 № 1481

Дата введения 01.07.93

Наименование стандарта. Заменить слово: «окисным» на «оксидным»; исключить слова: «с фотографической регистрацией спектра».

По всему тексту стандарта заменить слова: «окисным» на «оксидным», «окислы» на «оксиды».

Вводная часть. Первый абзац после слова «фотографической» дополнить словами: «и фотоэлектрической»;

второй абзац. Исключить слова: «массой $(0,50 \pm 0,5)$ г»;

третий абзац изложить в новой редакции: «Окисленный образец помещают на графитовую подставку и между ним и подставным электродом из чистой меди или угля возбуждают дугу постоянного тока с последующей фотографической или фотоэлектрической регистрацией спектра»;

пятый абзац (после перечисления определяемых элементов) дополнить абзацем: «При анализе меди марок МООк и МООб определяют также кадмий, кобальт, селен, теллур в интервале массовых долей от $3 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$ »;

шестой абзац. Заменить слова: «Сходимость методов характеризуется» на «Методы характеризуются»;

таблицу 1 дополнить элементами с соответствующими им значениями S_r :

(Продолжение см. с. 36)

(Продолжение изменения № 2 к ГОСТ 9717.3—82)

Определяемый элемент	Значения S_r для диапазонов массовых долей, %						
	0,0003— —0,001	0,001— —0,003	0,003— —0,001	0,001— —0,003	0,003— —0,01	0,01— —0,03	0,01— —0,1
Кадмий	0,20	0,15	0,13	—	—	—	—
Кобальт	0,20	0,15	0,13	—	—	—	—
Селен	0,25	0,20	0,15	—	—	—	—
Теллур	0,25	0,20	0,15	—	—	—	—

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 25086—81 на ГОСТ 25086—87.

Раздел 2. Первый абзац после слова «спектра» дополнить словами: «например, фотоэлектрическую установку типа МФС-8 или подобного типа»; шестой абзац. Заменить слово: «термопарой» на «терморегулятором»; восьмой абзац после слова «графитовые» дополнить словами: «из угля марки ОСЧ, тип — кристаллический; марка, например, ЭУЗ-М, или ЭУЗ-П по ГОСТ 17022—81»;

девятый абзац после обозначения марки меди М00 дополнить словами: «или других марок с содержанием меди не менее 99,97 %»;

исключить слова: «типа 1 или 2 чувствительностью 0,5—5 ед. «Микро» чувствительностью 10—60 ед.»;

заменить слова: «Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1 или 1:3» на «Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, или кислота азотная по ГОСТ 4461—77 (пергнанная), разбавленная 1:1 и 1:10.»;

после слов «по ГОСТ 18300—87» дополнить словами: «Расход спирта на одно определение 10 г»;

после слов «Метол (пара-метиламинофенолсульфат)» дополнить ссылкой: «по ГОСТ 25664—83»;

(Продолжение см. с. 37)

заменить слова: «сходимости и правильности повторных результатов анализа» на «метрологических характеристик анализов»;

предпоследний, последний абзацы исключить;

дополнить абзацами: «Тигли или чаши кварцевые по ГОСТ 19908—90.

Вата гигроскопическая по ГОСТ 5556—81.

Стандартные образцы состава меди или оксида меди, или синтетические смеси.

Пункт 3.1. Первый абзац. Заменить слова: «вытачивают на токарном станке» на «изготавливают на любом металлорежущем оборудовании или вручную из любых кусков произвольной формы»;

второй абзац. Заменить слова: «Пробы могут быть спрессованы из стружки» на «Пробы и СО необходимой массы могут быть отрезаны (отпилены) от стержней или спрессованы из стружки»; заменить значение: (1:1) на (1:10); после слова «воде» дополнить словом: «спирте».

Пункт 3.2. Второй абзац после слова «меди» дополнить словами: «или угля диаметром 6—7 мм»; заменить значение: 5—8 с на 20—30 с.

Пункт 3.3 изложить в новой редакции: «3.3. Для анализа оксидных образцов от средней пробы отбирают две навески массой по 5—10 г. Навески помещают в выпарительные чашки, приливают азотную кислоту, разбавленную 1:1, из расчета 10 см³ на 1 г меди, растворяют при нагревании и выпаривают до сухих солей. Затем чашки помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре (400±50) °С в течение 30 мин до прекращения выделения оксидов азота. Полученный порошок растирают в агатовой (или другой) ступке. Ступку и пестик предварительно протирают спиртом. Порошком наполняют кратеры угольных электродов или прессуют в таблетки (не менее двух). Масса навески пробы и СО должна быть одинаковой (0,3—0,6±0,05) г».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.4:

«3.4. Приготовление синтетических смесей приведено в приложении 2».

Пункт 4.2. Первый абзац. Заменить слова: «и фосфора» на «фосфора, кадмия, селена и теллура»; заменить слова: «включают в качестве» на «используют в качестве»;

второй абзац. Исключить слова: «диафрагма на средней линзе конденсора — 5 мм»; заменить значение: 60—90 с на 20—40 с; дополнить словами: «При использовании спектральной аппаратуры с фотоэлектрической регистрацией спектра, например, МФС-8, регистрацию спектров проводят при ширине входной щели 0,035 мм, освещении растровым конденсором, разрядном промежутке 3,0 мм, силе тока дуги переменного или постоянного тока 6—10 А, времени экспозиции 20—40 с».

Пункт 4.3. Первый абзац изложить в новой редакции: «Для определения содержания кобальта, магния, марганца, никеля, кремния и железа образующиеся корольки (п. 4.2) помещают на свежезаточенные графитовые подставки и проводят обжиг в течение 10—15 с, используя графитовую подставку в качестве катода»;

дополнить абзацем (после первого): «Допускается проводить второй этап, не снимая королек с подставки по окончании первого этапа, изменив полярность электрода с пробой и силу тока дуги. При использовании спектральной аппаратуры с фотоэлектрической регистрацией спектра, например, МФС-8, регистрацию спектров проводят при разрядном промежутке 3,0 мм с применением дуги постоянного или переменного тока силой 5—8 А на первом этапе и 8—10 на втором этапе, время экспозиции 30—60 с в абсолютном или относительном режимах»;

третий абзац. Исключить слова: «диафрагма на средней линзе конденсора — 5 мм».

(Продолжение изменения № 2 к ГОСТ 9717.3—82)

Пункт 4.4. Третий абзац. Исключить слова: «диафрагма на средней линзе конденсора — 5 мм».

Пункт 4.6. Исключить слова: «при температуре 18—20 °С, в течение 4 мин».

Пункт 5.1. Заменить слова: «внутренних стандартов» на «линии сравнения» (2 раза);

первый абзац изложить в новой редакции: «В спектрах проб и СО измеряют интенсивность аналитических линий и линий сравнения или фона»;

второй абзац дополнить словами: «для фотоэлектрической установки МФС — в табл. 4»;

дополнить таблицей — 4:

Таблица 4

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Висмут	306,772	Олово	286,332
Железо	302,197	Свинец	283,307
Кадмий	214,441	Селен	203,980
Кобальт	345,351	Серебро	338,289
Кремний	251,611	Сурьма	231,147
Магний	277,983	Теллур	238,325
Марганец	279,480	Фосфор	253,561
Мышьяк	234,984	Хром	357,868
Никель	341,477	Цинк	334,502

третий абзац. Заменить слова: «сходимость повторных результатов» на «метрологические характеристики»;

пятый абзац. Заменить слова: «и т. п.» на «уравнения этого графика при обработке на ЭВМ»;

шестой абзац дополнить словами: «или по значениям показаний выходного измерительного прибора (n), или значениям почернений спектральных линий (ΔS)»;

седьмой, восьмой абзацы изложить в новой редакции:

«5.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает величины, рассчитанной по формуле

$$d_n = 2,77 \bar{X} \cdot S_r,$$

где \bar{X} — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, %;

S_r — относительное стандартное отклонение.

Если расхождение превышает d_n , анализ повторяют из новых навесок той же пробы. В случае повторного расхождения анализируют новую пробу.

5.3. Воспроизводимость результатов первичного и повторного анализов считают удовлетворительной, если расхождение между результатами двух анализов не превышает величины, рассчитанной по формуле

$$D = 1,41 \cdot d_n.$$

5.4. Контроль точности результатов анализа — по ГОСТ 25086—87 по стандартным образцам состава меди или оксида меди, или синтетическим смесям, или методом добавок не реже одного раза в квартал.

(Продолжение см. с. 39)

5.5. Метод применяют при разногласиях в оценке качества меди.
Стандарт дополнить приложением — 2:

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Рекомендуемое

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Синтетические смеси представляют собой порошки оксида меди, полученные путем растворения чистой основы в азотной кислоте, введения дозируемых добавок растворов примесей, последующего выпаривания и термического разложения смеси нитратов.

1. Аппаратура, реактивы, растворы

Весы аналитические любого типа 2-го класса точности.

Электропечь камерная любого типа с терморегулятором.

Ступка агатовая.

Чаши кварцевые по ГОСТ 19908—90.

Банки полиэтиленовые, фторопластовые с завинчивающимися крышками или бюксы по ГОСТ 25336—82.

Железо корбонильное особо чистое.

Висмут марки Ви00 по ГОСТ 10928—90.

Медь марки М00к по ГОСТ 859—78.

Олово не ниже марки 01 по ГОСТ 860—75.

Кадмий марки Кд0 по ГОСТ 1467—77.

Никель марки Н1у по ГОСТ 849—70.

Серебро по ГОСТ 6836—80.

Кобальт марки К0 по ГОСТ 103—78.

Хром марки Х99Н1 по ГОСТ 5905—79.

Марганец марки Mp00 по ГОСТ 6008—90.

Свинец марки С0 по ГОСТ 3778—77.

Фосфор по ГОСТ 8655—75.

Теллур по ГОСТ 17614—80.

Селен по ГОСТ 10298—79.

Цинк марки Ц0 по ГОСТ 3640—79.

Сурьма марки Су00 по ГОСТ 1089—82.

Мышьяк металлический.

Натрий кремнекислый мета 9-водный или тетраэтоксисилен.

Свинец (II) азотно-кислый по ГОСТ 4236—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 (перегнанная в кварцевом аппарате) или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 2:1, 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор 100 г/дм³.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—87.

Серебро азотно-кислое по ГОСТ 1277—75, раствор 20 г/дм³.

Вода деионизированная, полученная пропусканием дистиллированной воды через ионообменную колонку с катионитом, или вода бидистиллированная.

2. Приготовление растворов примесей

2.1. Каждую навеску массой 0,6250 г никеля, кобальта, железа, цинка, свинца, висмута, кадмия, мышьяка, фосфора, серебра, селена, теллура растворяют в 25 см³ азотной кислоты в отдельных стаканах вместимостью 250 см³.

(Продолжение см. с. 40)

(Продолжение изменения № 2 к ГОСТ 9717.3—82)

растворы переводят в мерные колбы вместимостью 250 см³ и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ каждого раствора содержит 2,5 мг каждой из вышеуказанных примесей.

2.2. Навеску хрома массой 0,6250 г растворяют в 20—30 см³ соляной кислоты на кипящей водяной бане. Затем раствор упаривают до сухих солей. Добавляют 5—10 см³ азотной кислоты и упаривают до влажных солей. Операцию обработки солей азотной кислотой проводят еще три раза. Затем приливают 100 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, помещают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают до метки азотной кислотой (1:1).

От полученного раствора отбирают пробу 10—20 см³ и помещают в стакан вместимостью 50 см³ для проверки на присутствие хлор-иона с помощью раствора азотно-кислого серебра. Если в растворе обнаружено присутствие хлор-иона, операцию обработки азотной кислотой повторяют.

1 см³ раствора содержит 2,5 мг хрома.

2.3. Навеску олова массой 0,6250 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 5 г щавелевой кислоты и 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 2:1, выдерживают без нагревания до растворения навески. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают до метки азотной кислотой (2:1).

1 см³ раствора содержит 2,5 мг олова.

2.4. Навеску сурьмы массой 0,6250 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 4 г винной кислоты и затем растворяют в избытке горячей азотной кислоты при кипячении. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора содержит 2,5 мг сурьмы.

2.5. Навеску кремнекислого натрия массой 1,0117 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 5—7 см³ воды и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:2, или навеску тетраэтоксисилана массой 0,7418 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в этиловом спирте и доливают до метки спиртом.

1 см³ раствора содержит 1 мг кремния.

2.6. Навеску мышьяка, предварительно очищенного от оксидной пленки, массой 0,6250 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 100—150 см³ кипящей азотной кислоты и растворяют при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора содержит 2,5 мг мышьяка.

2.7. Навеску азотно-кислого свинца массой 0,9988 г помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 10—15 см³ воды и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора содержит 2,5 мг свинца.

3. Приготовление синтетических смесей

3.1. Приготовление растворов примесей

Раствор 1: в мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают по 10 см³ азотно-кислых растворов олова, кобальта, марганца, висмута, кадмия, мышьяка, теллура, хрома и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора 1 содержит по 0,1 мг указанных примесей.

Раствор 2: в мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают по 10 см³ азотно-кислых растворов свинца, никеля, сурьмы, цинка, селена и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора 2 содержит по 0,1 мг указанных примесей.

(Продолжение см. с. 41)

(Продолжение изменения № 2 ГОСТ 9717.3—82)

Раствор 3: в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 20 см³ азотно-кислых растворов фосфора, железа, серебра и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1.

1 см³ раствора 3 содержит по 0,5 мг указанных примесей.

Раствор 4: 10 см³ раствора кремнекислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:1, или 10 см³ спиртового раствора тетраэтоксисилана помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки спиртом.

1 см³ раствора 4 содержит 0,1 мг кремния.

3.2. Приготовление раствора меди

В ряд стаканов (в зависимости от количества смесей) вместимостью 2000 см³ помещают по 200 г меди приливают азотную кислоту разбавленную 1:1, из расчета 7—8 см³ на 1 г меди и растворяют при нагревании.

3.3. В полученные растворы меди вводят рассчитанные объемы (в зависимости от содержаний определяемых элементов) растворов 1—4, выпаривают до сухих солей, переносят в кварцевые чашки и прокаливают при температуре 600—650 °С до полного разложения нитратов, удаления оксидов азота.

Смеси оксидов растирают в ступке или измельчают любым способом, исключающим загрязнение материала определяемыми элементами. Ориентировочные массовые доли элементов в синтетических смесях приведены в таблице

Смеси и оксид меди без примесей хранят в бюксах или банках с завинчивающимися крышками. Способ хранения должен исключать возможность загрязнения и увлажнения смесей. При соблюдении этих условий срок хранения смесей 5 лет.

Допускается изменение массы навесок меди и примесей в зависимости от потребности в смесях и массовых долей элементов от состава анализируемых проб с соответствующим пересчетом.

Применение смесей допускается после их аттестации в установленном порядке».

(Продолжение изменения № 2 к ГОСТ 9717.3—82)

Обозначение смеси	Кобальт, марганец, олово висмут, мышьяк, хром, кадмий, теллур, %	Селен, никель, свинец, сурьма, цинк, %	Фосфор, железо, серебро, %	Кремний, %
СМ-1	0.00005	0.0001	0.0005	—
СМ-2	0.0001	0.0005	0.001	0.0005
СМ-3	0.0002	0.001	0.002	0.001
СМ-4	0.0005	0.002	0.005	0.002
СМ-5	0.005	0.005	0.01	0.005
СМ-6	0.01	0.01	0.05	0.01
СМ-7	0.05	0.05	0.1	—
СМ-8	0.1	0.1	—	—

(ИУС № 2 1993 г.)