

ТИТАН ГУБЧАТЫЙ

Спектральный метод определения ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова, магния и вольфрама

Издание официальное

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 105, Украинским научно-исследовательским и проектным институтом титана

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 19 октября 1999 г. № 353-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 9853.24—96 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2000

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

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Общие требования	2
4 Средства измерений и вспомогательные устройства.	2
5 Порядок подготовки к проведению измерений	3
6 Порядок проведения измерений	4
7 Обработка результатов измерений	4
8 Допустимая погрешность измерений	6
9 Требования к квалификации	7

ТИТАН ГУБЧАТЫЙ

Спектральный метод определения ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова, магния и вольфрама

Sponge titanium.

Spectral method for determination of vanadium, manganese, chrome, copper, zirconium, aluminium, molybdenum, tin, magnesium and tungsten

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектральный метод определения содержания ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова, магния и вольфрама в губчатом (металлическом) титане по ГОСТ 17746.

Метод основан на возбуждении атомов титана и определяемых элементов в дуговом разряде или в высокочастотной индукционной плазме, разложении излучения в спектр, фотографической или фотоэлектрической регистрации аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности или логарифму интенсивности спектральных линий и последующем определении массовой доли элементов в образце с помощью градуировочных характеристик.

Метод позволяет определять массовые доли элементов, %:

ванадия	от 0,002	до 0,2,
марганца	» 0,002	» 0,2,
хрома	» 0,005	» 0,2,
меди	» 0,002	» 0,2,
циркония	» 0,005	» 0,2,
алюминия	» 0,005	» 0,2,
молибдена	» 0,005	» 0,2,
олова	» 0,002	» 0,2,
магния	» 0,002	» 0,2,
вольфрама	» 0,02	» 0,2.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
- ГОСТ 195—77 Натрий сернистоокислый. Технические условия
- ГОСТ 244—76 Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия
- ГОСТ 2789—73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики
- ГОСТ 4160—74 Калий бромистый. Технические условия
- ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 9853.7—96 Титан губчатый. Метод определения алюминия
- ГОСТ 9853.11—96 Титан губчатый. Метод определения меди
- ГОСТ 9853.12—96 Титан губчатый. Метод определения циркония
- ГОСТ 9853.13—96 Титан губчатый. Метод определения олова
- ГОСТ 9853.14—96 Титан губчатый. Метод определения магния
- ГОСТ 9853.15—96 Титан губчатый. Метод определения молибдена

- ГОСТ 9853.16—96 Титан губчатый. Метод определения вольфрама
ГОСТ 9853.18—96 Титан губчатый. Метод определения марганца
ГОСТ 9853.19—96 Титан губчатый. Метод определения хрома
ГОСТ 9853.20—96 Титан губчатый. Метод определения ванадия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 17746—96 Титан губчатый. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19627—74 Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия
ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 23780—96 Титан губчатый. Методы отбора и подготовки проб
ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 25664—83 Метод (4-метиламинофенол сульфат). Технические условия
ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 29298—92 Ткани хлопчатобумажные и смешанные бытовые. Общие технические условия

3 Общие требования

- 3.1 Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086.
3.2 Отбор и подготовку проб проводят по ГОСТ 23780.
3.3 За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений.
3.4 Для построения градуировочных графиков используют стандартные образцы. Каждая точка градуировочного графика строится по среднему арифметическому результатов двух измерений.

4 Средства измерений и вспомогательные устройства

4.1 Общего назначения

Токарный станок ТВ-16 или аналогичные станки.

Резцы токарные.

Комплект стандартных образцов диапазонами примесных элементов, охватывающими пределы содержаний элементов в титане (типа ГСО У1-92—У6-92 по реестру Госстандарта Украины или № 6493-92—6498-92 по реестру Госстандарта России).

Этанол (спирт этиловый) ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Бязь, батист по ГОСТ 29298.

4.2 При возбуждении спектра в дуговом разряде

Спектрограф кварцевый средней дисперсии типа ИСП-30 или аналогичные приборы.

Установка фотоэлектрическая типа ДФС-36 или МФС-8 либо аналогичные приборы.

Генератор дуги переменного тока УГЭ-4 или ИВС-28 либо аналогичные приборы.

Установка для заточки угольных электродов.

Пинцет по ГОСТ 21241.

Спектропроектор типа ПС-18 или СПП-2 либо аналогичные приборы.

Микрофотометр типа МФ-2 или ИФО-460 либо аналогичные приборы.

Угли спектральные марки ос.ч. 7—3 или ос.ч. 7—4 диаметром 6 мм по действующему нормативному документу.

Фотопластинки спектрографические типов I, ЭС, УФШ, ПФС-01, ПФС-02, ПФС-03 по действующему нормативному документу или фотопластинки любого типа, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий.

Фотокуветы или другие сосуды для обработки фотопластинок.

Термометр лабораторный по ГОСТ 28498.

Проявитель.

Раствор А:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 см³;
- метол по ГОСТ 25664 — 1 г;
- натрия сульфит (натрий сернистокислый) безводный по ГОСТ 195—26 г;
- гидрохинон по ГОСТ 19627—5 г.

Раствор Б:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 см³;
- натрия карбонат (натрий углекислый) безводный по ГОСТ 83 — 20 г;
- калия бромид (калий бромистый) по ГОСТ 4160 — 1 г.

Перед проявлением растворов А и Б смешивают в объемном отношении 1 : 1.

Фиксаж:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 см³;
- тиосульфат натрия по ГОСТ 244 — 300 г;
- натрия сульфит (натрий сернистокислый) безводный по ГОСТ 195 — 26 г.

4.3 Допускается применение проявителя и фиксажа других составов, не ухудшающих качества фотографической регистрации спектра.

4.4 При возбуждении спектра в высокочастотной индукционной плазме

Плазменный спектрометр PS-4 фирмы BAIRD (Нидерланды) или аналогичные приборы.

Аргон по ГОСТ 10157.

Кислота соляная ос.ч. по ГОСТ 14261, разбавленная 1 : 1.

Стандартные растворы определяемых элементов.

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 200 г/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, $\rho = 1,49$ г/см³.

Бумага индикаторная конго по действующему нормативному документу.

5 Порядок подготовки к проведению измерений

5.1 При возбуждении спектра в дуговом разряде

Для анализа берут литые образцы, подготовленные для проведения механических испытаний.

Воздействию дугового разряда подвергают плоскую торцевую или боковую поверхность проб и стандартных образцов.

Анализируемую поверхность тщательно обрабатывают чистовым резцом на токарном станке с шероховатостью обрабатываемой поверхности Ra не более 2,5 мкм по ГОСТ 2789, острые кромки удаляют (снимают фаску) и протирают бязью, смоченной этанолом. На поверхности образцов не допускаются раковины, трещины, неметаллические включения и другие дефекты.

Стандартные образцы диаметром 20 мм, длиной 50—100 мм подготавливают к анализу так же, как и анализируемые пробы.

Спектральные угли — стержни диаметром 6 мм, применяемые в качестве противоэлектродов, должны быть заточены на усеченный конус с углом при вершине $60^\circ \pm 3^\circ$. Вершина конуса должна быть срезана по плоскости, перпендикулярной к оси стержня так, чтобы образовалась площадка диаметром $(1,0 \pm 0,1)$ мм.

5.2 При возбуждении спектра в высокочастотной индукционной плазме

При определении массовых долей ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова и магния навеску губчатого (металлического) титана массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 70 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и растворяют при нагревании. Затем раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Приготовление растворов стандартных образцов титана проводят так же, как и анализируемых проб.

В том случае, когда содержание определяемого элемента выходит из диапазона содержаний в стандартных образцах, а также при определении магния синтезированные растворы сравнения готовят введением стандартных растворов определяемых элементов в раствор титана повышенной чистоты (содержание ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова и магния — не более нижнего предела определения по данной методике), приготовленный так же, как и растворы анализируемых проб.

При определении вольфрама в раствор титана добавляют 3—4 капли азотной кислоты, упаривают его до 40 см³ и нейтрализуют по бумаге конго раствором гидроксида натрия массовой концентрации 200 г/дм³ до перехода окраски бумаги конго из фиолетовой в красную. После этого добавляют 20 см³ раствора гидроксида натрия в избыток.

Полученный раствор кипятят в течение 5 мин, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят до метки водой. Затем раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Фильтрат используют для определения вольфрама.

Синтезированные растворы сравнения для определения вольфрама готовят разбавлением стандартного раствора вольфрама массовой концентрации 1 г/дм³ дистиллированной водой.

6 Порядок проведения измерений

6.1 При возбуждении спектра в дуговом разряде

6.1.1 При фотографической регистрации спектра

Измерения на спектрографе проводят при освещении щели трехлинзовым или однолинзовым конденсором с полностью открытой промежуточной диафрагмой. Для возбуждения спектра атомов титана и атомов ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена и олова используют дугу переменного тока с параметрами разряда: сила тока — 6,0—10,0 А, время предварительного обжига — (10 ± 1) с, время экспозиции подбирают в зависимости от чувствительности фотопластинок так, чтобы почернения аналитических линий находились в области прямолинейной части характеристической кривой фотопластинки.

Аналитический промежуток — расстояние между поверхностью пробы и конусом угольного противоэлектрода — должен быть 1,5—2,0 мм. Промежуток измеряют по шаблону по методу теневой проекции или по измерительной шкале отсчетного барабана.

Не допускается диафрагмирование источника света выступающими краями пробы, оправками деталей конденсора или спектрографа.

На одной и той же фотопластинке фотографируют в одинаковых условиях стандартные образцы и пробы не менее чем по два раза.

6.1.2 При фотоэлектрической регистрации спектра

Измерения проводят, используя для возбуждения спектра атомов титана и атомов ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена и олова дугу переменного тока с параметрами разряда: сила тока — 4,0—6,0 А; напряжение питающей сети — (220 ± 10) В; фаза поджигания — 90°; частота следования разрядов — 100 имп/с; разрядная индуктивность — 10 мкГн; время обжига — 0; время экспозиции — 50 с.

Аналитический межэлектродный промежуток 1,5—2,0 мм устанавливают по измерительной шкале отсчетного барабана или по шаблону.

6.2 При возбуждении спектра в высокочастотной индукционной плазме

Измерения на плазменном спектрометре проводят при следующих условиях возбуждения и регистрации спектра: выходная мощность генератора — 1,2—1,3 кВт; время интегрирования — 3 с; количество интеграций — 5; высота наблюдения над краем кварцевой горелки — 16 мм; скорость подачи пробы перистальтическим насосом — 4 см³/мин; давление аргона, транспортирующего аэрозоль, — 235 кПа; расход аргона, дм³/мин:

транспортирующего аэрозоль — 1,1,
плазмообразующего — 1,1,
охлаждающего — 13,0.

6.3 Допускается применение других приборов, оборудования, материалов, режимов возбуждения и регистрации спектра при условии достижения метрологических характеристик, отвечающих требованиям настоящего стандарта.

7 Обработка результатов измерений

7.1 Массовые доли ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена и олова при работе на спектрографе определяют, фотометрируя спектрограммы на микрофотометре.

В качестве внутреннего стандарта используют линию титана или фон рядом с линией.

Используют аналитические линии элементов, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны линии внутреннего стандарта, нм	Массовая доля, %
Ванадий	268,79	Фон	0,002—0,200
Марганец	257,61	»	0,002—0,007
Марганец	261,02	»	0,007—0,200
Хром	267,71	»	0,005—0,020
Хром	268,70	»	0,020—0,200

Окончание таблицы 1

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны линии внутреннего стандарта, нм	Массовая доля, %
Медь	324,75	Титан 327,53	0,002—0,010
Медь	224,69	Титан 224,46	0,010—0,200
Цирконий	270,01	Титан 243,41	0,005—0,200
Алюминий	257,51	То же	0,005—0,200
Молибден	268,41	Фон	0,005—0,200
Олово	242,95	Титан 243,83	0,002—0,200

В каждой спектрограмме измеряют почернение S аналитических пар спектральных линий и вычисляют разность почернений ΔS аналитической линии определяемого элемента и линии сравнения (или фона).

По полученным для каждого стандартного образца значениям ΔS вычисляют среднюю разность почернений $\overline{\Delta S}$

Градуировочные графики строят в координатах $\overline{\Delta S} - \lg C$, где C — массовая доля ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена и олова, указанная в паспорте на стандартный образец; $\overline{\Delta S}$ — среднее значение разности почернений аналитических линий и линии сравнения (или фона).

По оси абсцисс откладывают значения $\lg C$, а по оси ординат — соответствующие значения $\overline{\Delta S}$.

По построенным градуировочным графикам находят массовую долю определяемых элементов

7.2 Массовые доли ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена и олова при работе на фотоэлектрической установке с возбуждением спектра в дуговом разряде определяют, строя градуировочные графики в координатах $n - \lg C$ или $n - C$, где n — показания выходного измерительного прибора.

Используют следующие аналитические линии элементов (длина волны, нм):

ванадий — 437,92;
 марганец — 257,61,
 хром — 425,43,
 медь — 324,75,
 цирконий — 343,82,
 алюминий — 396,15,
 молибден — 317,03,
 олово — 286,33.

В качестве внутреннего стандарта используют линию титана 294,83 нм.

7.3 Массовые доли ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова, магния и вольфрама при работе на плазменном спектрометре определяют, строя градуировочные графики в координатах $\overline{I}_л - C$

$$\overline{I}_л = \overline{I}_{л+ф} - I_ф, \quad (1)$$

где $\overline{I}_{л+ф}$ — среднее значение интенсивности аналитической линии в растворе сравнения или в растворе стандартного образца;

$I_ф$ — интенсивность аналитической линии в растворе титана повышенной чистоты (содержание анализируемого элемента не более нижнего предела определения).

Используют следующие аналитические линии элементов (длина волны, нм):

ванадий — 290,40,
 марганец — 257,61,
 хром — 267,71,
 медь — 327,75,
 цирконий — 343,82,
 алюминий — 308,21,
 молибден — 202,03,
 олово — 189,99,
 магний — 279,55,
 вольфрам — 202,99.

7.4 Допускается использование других аналитических линий и систем координат при условии получения метрологических характеристик, отвечающих требованиям настоящего стандарта.

8 Допустимая погрешность измерений

8.1 Расхождение между результатами двух измерений d_2 и результатами двух анализов, выполненных в различных условиях D , не должно превышать (при доверительной вероятности $P = 0,95$) значений, приведенных в таблице 2. При этом погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предела Δ , приведенного в таблице 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Массовая доля	Допускаемое расхождение		Предел погрешности измерений Δ
		d_2	D	
Ванадий	От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0015	0,0020	0,0016
	Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,008	0,010	0,008
	» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,020	0,016
	» 0,100 » 0,200 »	0,020	0,025	0,020
Марганец	От 0,0020 » 0,0050 »	0,0015	0,0020	0,0016
	Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,010	0,012	0,010
	» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,020	0,016
	» 0,100 » 0,200 »	0,025	0,030	0,024
Хром	От 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	Св. 0,010 » 0,020 »	0,006	0,008	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,010	0,015	0,012
	» 0,050 » 0,100 »	0,018	0,022	0,018
	» 0,100 » 0,200 »	0,025	0,027	0,022
Медь	От 0,0020 » 0,0050 »	0,0018	0,0020	0,0016
	Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,008	0,012	0,010
	» 0,050 » 0,100 »	0,018	0,020	0,016
	» 0,100 » 0,200 »	0,020	0,023	0,018
Цирконий	От 0,005 » 0,010 »	0,004	0,005	0,004
	Св. 0,010 » 0,020 »	0,007	0,008	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,013	0,015	0,012
	» 0,050 » 0,100 »	0,018	0,020	0,016
	» 0,100 » 0,200 »	0,027	0,033	0,026
Алюминий	От 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	Св. 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,010	0,012	0,010
	» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,017	0,014
	» 0,100 » 0,200 »	0,027	0,030	0,024
Молибден	От 0,005 » 0,010 »	0,004	0,005	0,004
	Св. 0,010 » 0,020 »	0,006	0,008	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,014	0,016	0,013
	» 0,050 » 0,100 »	0,018	0,022	0,018
	» 0,100 » 0,200 »	0,030	0,035	0,028
Олово	От 0,0020 » 0,0050 »	0,0018	0,0020	0,0016
	Св. 0,005 » 0,010 »	0,004	0,005	0,004
	» 0,010 » 0,020 »	0,006	0,008	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,013	0,015	0,012
	» 0,050 » 0,100 »	0,017	0,020	0,016
	» 0,100 » 0,200 »	0,030	0,033	0,026
Магний	От 0,0020 » 0,0050 »	0,0015	0,0020	0,0016
	Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,004	0,003
	» 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,006
	» 0,020 » 0,050 »	0,010	0,012	0,010
	» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,018	0,015
	» 0,100 » 0,200 »	0,020	0,025	0,020
Вольфрам	От 0,020 » 0,050 »	0,015	0,018	0,015
	Св. 0,05 » 0,10 »	0,03	0,04	0,03
	» 0,10 » 0,20 »	0,05	0,06	0,05

8.2 Периодический контроль точности результатов спектрального анализа проводят путем сопоставления полученных результатов с результатами анализа, выполненного химическими методами по ГОСТ 9853.7, ГОСТ 9853.11 — ГОСТ 9853.16, ГОСТ 9853.18 — ГОСТ 9853.20, но не реже одного раза в квартал.

Количество результатов спектрального анализа, контролируемых методами химического анализа, устанавливают в зависимости от общего количества поступающих проб, но не менее 0,1 % всех проб товарной продукции, поступающих в лабораторию за квартал.

Точность результатов анализа считается удовлетворительной, если не менее чем в 95 % случаев выполняется условие

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,71 \sqrt{D_1^2 + D_2^2}, \quad (2)$$

где \bar{X}_1 — результат анализа контрольной пробы, полученный по настоящей методике;

\bar{X}_2 — результат анализа той же пробы, полученный химическим методом;

D_1 и D_2 — допускаемые расхождения между результатами анализа соответственно для спектрального и химического методов.

8.3 Оперативный контроль точности проводят перед началом смены или одновременно с анализом какой-либо партии производственных проб.

Для выполнения контроля выбирают два стандартных образца со значениями массовой доли элемента, находящимися в районе нижнего и верхнего пределов диапазона измерений, и проводят измерение содержания данного элемента в каждом стандартном образце. Если хотя бы для одного стандартного образца результат анализа при оперативном контроле отличается от значения массовой доли элемента в данной точке градуировочной характеристики больше чем на $0,5D$, проводят корректировку градуировочной характеристики.

9 Требования к квалификации

К выполнению анализа допускается спектроскопист квалификации не ниже 4-го разряда, имеющий II квалификационную группу по электробезопасности.

Ключевые слова титан губчатый, спектральный метод

Редактор *Л И Нахимова*
Технический редактор *Н С Гришанова*
Корректор *В И Кануркина*
Компьютерная верстка *Л А Круговой*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95

Сдано в набор 16 03 2000
Уч -изд л 0,97 Тираж 209 экз

Подписано в печать 06 05 2000
С 5051 Зак 407

Усл печ л 1,40

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер , 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип “Московский печатник”, 103062, Москва, Лялин пер , 6
Плр № 080102