

КАДМИЙ**Метод спектрографического определения содержания цинка и железа**

Cadmium. Method of spectrographic for the determination of zinc and iron content

ГОСТ**17262.4—78**

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 августа 1978 г. № 2364 срок действия установлен

с 01.01. 1980 г.

до 01.01. 1985 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает спектрографический метод определения содержания цинка и железа в кадмии в следующем интервале концентраций, %:

цинк — от 0,001 до 0,016;

железо — от 0,0003 до 0,004.

Данный метод применяется в случае разногласий в оценке качества.

В основу спектрографического определения примесей положен метод «трех эталонов» с возбуждением спектра в дуговом режиме. Анализируемый металлический кадмий предварительно переводят в окись.

1. ОТБОР ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 1467—77.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РАСТВОРЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный типа ДФС-8 с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм и трехлинзовой системой освещения щели.

Генератор активизированной дуги переменного тока.

Микрофотометр нерегистрирующий, предназначенный для измерения почернений спектральных линий (комплексная установка).

Спектропроектор типа ПС-18.

Электропечь муфельная по ГОСТ 13474—70.

Плитка электрическая.

Весы торсионные типа ВТ.

Весы лабораторные.

Чашки выпарительные кварцевые.

Колбы с градуированной горловиной по ГОСТ 1770—74.

Пипетки вместимостью 1,2 мл.

Кислота азотная особой чистоты марки ОСЧ 19—4.

Аммиак марки ОСЧ 17—4.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72, перегнанная в кварцевом аппарате.

Электроды угольные марки ОСЧ диаметром 6 мм с кратером размером 4×4 мм и сквозным поперечным отверстием диаметром 0,8 мм в нижней части кратера. Контрэлектрод — угольный стержень, заточенный на усеченный конус.

Фотопластинки спектрографические типа I по ГОСТ 10691.1—73.

Проявитель метолгидрохиноновый. Время проявления фотопластинок 4—5 мин при температуре 18°C.

Фиксаж кислый состава:

натрий серноватистокислый по ГОСТ 244—76 — 500 г;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72 — 100 г;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 — 2 л.

Кадмий по ГОСТ 1467—77 с содержанием цинка менее $5 \cdot 10^{-4}$, железа менее $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Цинк по ГОСТ 3640—75.

Железо реактивное восстановленное.

Порошок угольный марки ОСЧ-7—4.

Натрий хлористый марки ОСЧ-6—4.

Стандартный раствор А, содержащий 10 мг цинка в 1 мл.

Стандартный раствор В, содержащий 2 мг железа в 1 мл.

Образцы для построения градуировочного графика. Основой для приготовления образцов служит окись кадмия, полученная путем растворения кадмия металлического с содержанием цинка менее $5 \cdot 10^{-4}$, железа менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ в концентрированной азотной кислоте и прокаливании осадка в муфельной печи при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Головной образец, содержащий 0,16% цинка и 0,04% железа в расчете на кадмий металлический, готовят следующим образом. В кварцевую чашку вместимостью 50 мл помещают 5,7 г окиси кадмия и вводят по каплям 0,8 мл раствора А и 1 мл раствора В. Смесь выпаривают, высушивают на электроплитке и прокаливают в муфельной печи при $t = 500^\circ\text{C}$. Разбавлением головного образца основой в 10 раз получают первый гра-

дуировочный образец, последовательным разбавлением которого основой в два раза получают серию рабочих образцов с концентрацией, %:

цинка — 0,016; 0,008; 0,004; 0,002; 0,001;
 железа — 0,004; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,00025.

Определение содержания цинка и железа в кадмии марок Кд2С и Кд2 следует проводить по ГОСТ 12072.2—71 и ГОСТ 12072.3—71.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску пробы массой 5—6 г промывают в растворе аммиака, ополаскивают водой и переносят в кварцевую чашку вместимостью 50 мл для растворения в азотной кислоте. Раствор выпаривают и высушивают под инфракрасной лампой или на электроплитке и затем прокалывают в муфельной печи при температуре 500°C в течение 20—30 мин.

3.2. Подготовленные анализируемые пробы и градуировочные образцы смешивают в отношении 10:1 с буферным составом, состоящим из угольного порошка и 2% раствора хлористого натрия, и по 100 мг помещают в кратеры угольных электродов. Угольные электроды предварительно обжигают в дуге постоянного или переменного тока силой 10 А в течение 15 с.

3.3. Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе типа ДФС-8 в первом порядке в дуге постоянного тока силой 15 А, при ширине щели спектрографа 0,015 мм, используя фотопластинки. Время экспонирования 40 с.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. На спектрограмме с помощью микрофотометра измеряют почернения следующих пар линий, нм:

цинк 334,5 — кадмий 308,27;
 железо 302,0 — кадмий 308,27.

По измеренным почернениям строят градуировочные графики в координатах

$$\Delta S - \lg C,$$

где $\Delta S = S_d - S_{ср}$;

S_d — почернение линии определяемого элемента;

$S_{ср}$ — почернение линии элемента сравнения (Кд 308,27 нм);

C — концентрация определяемого элемента в градуировочных образцах.

При построении градуировочных графиков допускается использовать полулогарифмическую бумагу.

По градуировочным графикам находят содержание цинка или железа в пробах. Коэффициент вариации не должен превышать 10%.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений, рассчитанные для доверительной вероятности $P=0,95$, не должны превышать значений, указанных в таблице.

Определяемый элемент	Массовая доля определяемого элемента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Цинк	От $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$	0,0002
	Св. $3 \cdot 10^{-3}$ " $9 \cdot 10^{-3}$	0,0007
	" $9 \cdot 10^{-3}$ " $16 \cdot 10^{-2}$	0,002
Железо	От $3 \cdot 10^{-4}$ до $9 \cdot 10^{-4}$	0,00008
	Св. $9 \cdot 10^{-4}$ " $2 \cdot 10^{-3}$	0,0002
	" $2 \cdot 10^{-3}$ " $4 \cdot 10^{-3}$	0,0005

1
+ **Изменение № 1 ГОСТ 17262.4—78 Кадмий. Метод спектрографического определения содержания цинка и железа**

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.03.84 № 868 срок введения установлен

с 01.09.84

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

Вводная часть. Заменить интервал концентраций: «цинк — от 0,001 до 0,016» на «цинк — от 0,0008 до 0,016», «железо — от 0,0003 до 0,004» на «железо — от 0,0002 до 0,006».

Раздел 1 изложить в новой редакции:

«1. Общие требования

1.1. Общие требования — по ГОСТ 25086—81.

1.2. Отбор проб для анализа и требования безопасности — по ГОСТ 17262.1—78».

Разделы 2, 3. Заменить единицы измерения и слова: л на дм^3 , мл на см^3 , «угольный электрод» на «графитовый электрод», «угольный порошок» на «графитовый порошок».

Раздел 2. Заменить ссылки: ГОСТ 13474—70 на ГОСТ 13474—79, ГОСТ 3640—75 на ГОСТ 3640—79;

девятый абзац изложить в новой редакции: «Чашки кварцевые по ГОСТ 19908—80»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции: «Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78»;

шестнадцатый абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 10691.1—73»;

двадцать пятый абзац. Заменить слова: «Порошок угольный марки ОСЧ-7—4» на «Графит порошок особой чистоты по ГОСТ 23463—79»;

двадцать восьмой абзац. Заменить слова: «Стандартный раствор В, содержащий 2 мг железа в 1 мл» на «Стандартный раствор В, содержащий 3 мг железа в 1 см^3 »;

двадцать девятый абзац. Заменить значение: 0,04 % на 0,06 %; заменить концентрацию рабочих образцов: для цинка — 0,001 % на 0,0008 %; для железа — 0,004 % на 0,006 %, 0,00025 % на 0,0002 %;

последний абзац изложить в новой редакции: «Определение массовой доли цинка в кадмии марки Кд2С и железа в кадмии марок Кд2С и Кд2 проводят по ГОСТ 12072.2—79 и ГОСТ 12072.3—79».

Пункт 4.1. Последний абзац. Заменить слова: «Коэффициент вариации не должен превышать 10 %» на «За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, полученных на двух фотопластинках. Относительное среднее квадратическое отклонение должно быть равно 0,10».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений с доверительной вероятностью $P=0,95$ не должны превышать величин абсолютных допускаемых расхождений d , вычисленных по формуле

$$d = S_r \cdot \bar{X} \cdot Q(P, n), \text{ т. е. } d = 0,3\bar{X},$$

где S_r — относительное среднее квадратическое отклонение;

\bar{X} — среднее арифметическое параллельных определений;

$Q(P, n)$ — коэффициент распределения размаха параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Контроль правильности результатов анализа проводят по ГОСТ 25086—81».

(ИУС № 6 1984 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 17262.4—78 Кадмий. Метод спектрографического определения содержания цинка и железа

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13.06.89 № 1552

Дата введения 01.01.90

Наименование стандарта и вводная часть. Исключить слово: «содержания», «content».

Раздел 2. Третий абзац. Заменить слово: «комплексная» на «комплектная»; пятый абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 13474—79»; седьмой абзац дополнить словами: «с погрешностью взвешивания не более 0,001 г»;

восьмой абзац дополнить словами: «с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г»;

заменить слова: «Железо реактивное восстановленное» на «Порошок железный восстановленный марки ПЖВ-1 по ГОСТ 9849—86»; «Натрий хлористый» на «Натрия хлорид»;

предпоследний абзац. Заменить слова: «окись кадмия» на «оксид кадмия».

Пункт 3.1 дополнить словами: «От каждой пробы отбирают по две навески и проводят химическую подготовку описанным способом».

Пункт 3.3. Заменить слово: «Спектры» на «Три спектра каждого из градуировочных образцов и шесть спектров пробы (по три из каждой навески)».

Пункт 4.1. Последний абзац изложить в новой редакции: «По градуировочным графикам находят содержание цинка или железа. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных на одной фотопластинке по трем спектрограммам каждое».

Примечание. При разногласии в оценке качества за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов анализов, полученных на двух фотопластинках».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Расхождение результатов двух параллельных определений с доверительной вероятностью $P=0,95$ не должно превышать значения допускаемого расхождения d_n , рассчитанного по формуле

$$d_n = 0,22 \cdot \overline{\lambda}_n,$$

где $\overline{\lambda}_n$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Расхождение результатов двух анализов с доверительной вероятностью $P=0,95$ не должно превышать значения допускаемого расхождения, рассчитанного по формуле

$$D = 0,30 \cdot \overline{X}_a,$$

где \overline{X}_a — среднее арифметическое двух сопоставляемых результатов анализа».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3: «4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют воспроизведением массовых долей железа и цинка в аттестованной смеси или сравнением с результатом анализа, полученным по ГОСТ 12072.2—79 и ГОСТ 12072.3—79».

Аттестованную смесь готовят введением рассчитанного количества растворов цинка и железа в рассчитанную навеску чистого по определяемым примесям оксида кадмия.

Прокаленную, тщательно перетертую и усредненную смесь после аттестации по расчету и утверждения в установленном порядке используют при проведении анализа.

Результаты анализа считают правильными, если воспроизведенная массовая доля компонента в аттестованной смеси отличается от его аттестованной характеристики в свидетельстве не более чем на половину значения d_n .

— (Продолжение см. с. 74)

(Продолжение изменения к ГОСТ 17262.4—78)

При контроле правильности независимым методом результаты анализа считают правильными при выполнении соотношения

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

где \bar{X}_1 и \bar{X}_2 — массовая доля определяемого элемента в контрольной и контролируемой методиках анализа, %;

D_1 и D_2 — допускаемые расхождения двух результатов анализа в контрольной и контролируемой методиках анализа, %.

Контроль правильности результатов анализа необходимо проводить после длительных перерывов в работе, после ремонта оборудования, а также при замене реактивов и растворов».

(ИУС № 9 1989 г.)

Изменение № 3 ГОСТ 17262.4—78 Кадмий. Метод спектрографического определения цинка и железа

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 8 от 12.10.95)

Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 1971

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

Вводная часть. Заменить слова: «в следующем интервале концентраций» на «в диапазоне массовых долей».

Пункт 1.2 изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 12)

(Продолжение изменения № 3 к ГОСТ 17262.4—78)

«1.2. Пробу на анализ отбирают в виде стружки или кусочка по ГОСТ 1467—93».

Раздел 2. Третий абзац. Заменить слово: «нерегистрирующий» на «любого типа»;

девятый абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 19908—80 на ГОСТ 19908—90; шестнадцатый, семнадцатый абзацы изложить в новой редакции; дополнить абзацем и примечанием:

«Пластинки фотографические спектрографические типов ПФС-02, ПФС-03, НТ-2СВ по действующей НД или другого типа, позволяющие получить требуемую чувствительность определяемых элементов.

Проявитель метолгидрохиноновый следующего состава:

метол по ГОСТ 25664—83 (1,00±0,01) г

гидрохинон по ГОСТ 19627—74 (5,00±0,01) г

сульфит натрия по ГОСТ 195—77 или ГОСТ 5644—75 (26,0±0,1) г

натрий углекислый по ГОСТ 83—79 (20,0±0,1) г

калий бромистый по ГОСТ 4160—74 (1,00±0,01) г

вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 до 1000 см³.

Время проявления фотопластинок (7±1) мин при температуре 18—20 °С.

Примечание. Разрешается применять проявители другого состава»;

двадцать девятый абзац. Заменить слова: «с концентрацией» на «с массовой долей».

Пункт 3.2. Исключить слово: «раствора».

Пункт 4.1. Заменить слово: «концентрация» на «массовая доля».

(ИУС № 4 1999 г.)