ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 13898-1— 2006

Сталь и чугун

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ, МЕДИ И КОБАЛЬТА

Часть 1

Общие требования

ISO 13898-1:1997
Steel and iron — Determination of nickel, copper and cobalt contents — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method — Part 1: General requirements and sample dissolution
(IDT)

Издание официальное

БЗ 10—2005/195

Москва
Стандартинформ
2007

gost.e-ecolog.ru

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»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2006 г. № 326-ст

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 13898-1:1997 «Сталь и чугун. Определение содержания никеля, меди и кобальта. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Общие требования и отбор проб» (ISO 13898-1:1997 «Steel and iron — Determination of nickel, copper and cobalt contents — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. Part 1: General requirements and sample dissolution»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

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

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, 2007

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Сталь и чугун

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ, МЕДИ И КОБАЛЬТА

Часть 1

Общие требования

Steel and iron. Inductively coupled plasma atomic emission spectpometric method for determination of nickel, copper and cobalt contents. Part 1. General requirements

Дата введения — 2008—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения содержания никеля, меди и кобальта в нелегированных сталях и чугунах в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Элемент	Массовая доля, %
Никель	0,001 — 0,30
Медь	0,001 — 0,40
Кобальт	0,001 — 0,10

Настоящий стандарт определяет общие требования к проведению анализа, подготовке и растворению анализируемых образцов и методам расчета, а также к процедурам оценки точности индивидуальных методов по ИСО 13898-2, ИСО 13898-3, ИСО 13898-4.

Стандарт распространяется на два метода определения массовой доли элементов в анализируемых растворах с использованием и без использования внутреннего стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 385-1:1984 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ИСО 648:1977 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ИСО 13898-2:1997 Сталь и чугун. Определение содержания никеля, меди и кобальта. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Определение содержания никеля

ИСО 13898-3:1997 Сталь и чугун. Определение содержания никеля, меди и кобальта. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Часть 3. Определение содержания меди

ИСО 13898-4:1997 Сталь и чугун. Определение содержания никеля, меди и кобальта. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Часть 4. Определение содержания кобальта

ИСО 14284: 1996 Сталь и чугун. Отбор и подготовка проб для химического анализа

Издание официальное

3 Сущность метода

Пробу растворяют в смеси соляной и азотной кислот, разбавляя до заданного объема. При необходимости добавляют скандий или иттрий в качестве внутреннего стандарта. Распыляют раствор в плазму атомно-эмиссионного спектрометра и измеряют интенсивность светового излучения каждого элемента или одновременно с измерением излучения от скандия или иттрия. Примеры аналитических линий приведены в таблице 2.

Таблица 2

Элемент	Аналитическая линия, нм
Никель	231,60
Медь	324,75 или 327,40
Кобальт	228,62
Скандий	361,38 или 424,68 (внутренний стандарт)
Иттрий	371,03 (внутренний стандарт)

4 Реактивы и растворы

Если нет других указаний, используют реактивы установленной аналитической степени чистоты, дистиллированную воду, дополнительно очищенную перегонкой или иным способом.

4.1 Чистое железо, содержащее менее 0,0001 % каждого определяемого элемента.

4.2 Соляная кислота особой чистоты плотностью $\rho \approx 1{,}19$ г/см ^{3}, разбавленная 1 : 1.

4.3 Азотная кислота особой чистоты плотностью $\rho \approx 1{,}40$ г/см^3, разбавленная 1 : 1.

4.4 Раствор скандия в качестве внутреннего стандарта, соответствующий 1 г/дм^3.

Взвешивают с точностью до 1 мг 1,534 г окиси скандия чистотой более 99,98 %, переносят в химический стакан вместимостью 500 см^3 и растворяют в 40 см ^{3} азотной кислоты (4.3). Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см ^{3} раствора внутреннего стандарта содержит 1 мг скандия.

4.5 Раствор иттрия в качестве внутреннего стандарта, соответствующий 1 г/дм^3.

Взвешивают с точностью до 1 мг 1,270 г окиси иттрия чистотой более 99,98 %, переносят в химический стакан вместимостью 500 см^3 и растворяют в 50 см^3 соляной кислоты (4.2). Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора внутреннего стандарта содержит 1 мг иттрия.

4.6 Стандартные растворы определяемых элементов.

Подготавливают стандартные растворы отдельно для каждого элемента согласно ИСО 13898-2, ИСО 13898-3, ИСО 13898-4.

5 Аппаратура

Вся мерная стеклянная посуда должна иметь класс А, соответствующий ИСО 385-1 и ИСО 648 в зависимости от типа посуды.

Весы аналитические не ниже 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 250 г.

5.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения

После настройки согласно 7.4.1 спектрометр должен соответствовать требованиям , указанным в 5.1.1 — 5.1.3.

Спектрометр может быть одновременного либо последовательного типа. Если спектрометр последовательного типа измерения снабжен дополнительным устройством для одновременного измерения линии внутреннего стандарта (скандия или иттрия), то он может быть использован в методике с применением внутреннего стандарта. Если спектрометр последовательного действия не имеет этого устройства, то внутренний стандарт не может быть использован и следует применять другую методику без внутреннего стандарта.

5.1.1 Кратковременная стабильность

Определение кратковременной стабильности приведено в А.1.3 (приложение А).

Рассчитывают стандартное отклонение результатов десяти измерений абсолютной или относительной интенсивности излучения наиболее концентрированного калибровочного раствора для каждого элемента.

Относительное стандартное отклонение не должно превышать 0,4 % значения средней абсолютной или относительной интенсивности.

5.1.2 Определение предела обнаружения и концентрации, эквивалентной фоновому излучению, приведено в А.1.1 и А.1.2 (приложение А).

Концентрацию, эквивалентную фоновому излучению, и предел обнаружения рассчитывают для аналитической линии в растворе, содержащем только один анализируемый элемент.

Полученные значения должны быть меньше значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Аналитическая линия, нм	Концентрация, эквивалентная фоновому излучению, мг/ дм^3	Предел обнаружения, мг/ дм ^{3}
Ni 231,60	1,5	0,04
Cu 324,75	0,8	0,02
Co 228,62	0,8	0,04

5.1.3 Линейность калибровочного графика

Расчет калибровочных кривых приведен в А.2. Линейность калибровочного графика проверяют путем расчета коэффициента корреляции. Полученное значение этого коэффициента должно быть более 0,999.

6 Отбор проб

Отбор проб — по ИСО 14284.

7 Подготовка и проведение анализа

7.1 Навеска пробы

Навеску пробы массой 1,000 г взвешивают с точностью до 1 мг.

7.2 Параллельно с растворением пробы, выполняя все операции методики и используя те же количества реагентов, проводят контрольный опыт, растворяя чистое железо.

7.3 Приготовление растворов

7.3.1 Приготовление анализируемого раствора пробы

Навеску пробы (7.1) помещают в химический стакан вместимостью 200 см^3, добавляют 10 см^3 азотной кислоты (4.3), закрывают химический стакан часовым стеклом и медленно нагревают до прекращения бурного выделения газа. Добавляют 10 см ^{3} соляной кислоты (4.2) и продолжают нагревание до полного растворения. Охлаждают до комнатной температуры и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Если применяется методика внутреннего стандарта, то добавляют 2 см^3 раствора скандия (4.4) или 10 см^3 раствора иттрия (4.5). Доводят раствор до метки водой и перемешивают.

7.3.2 Приготовление калибровочных растворов

Проводят операции в соответствии с ИСО 13898-2, ИСО 13898-3 и ИСО 13898-4.

7.4 Спектрометрические измерения

7.4.1 Включают спектрометр и оставляют его включенным не менее чем в течение часа перед началом каких-либо измерений.

Проводят настройку прибора по следующим параметрам:

- регулировка скорости течения каждого потока газа (охлаждающего, промежуточного и распыляющего);
- высота фотометрирования;
- расположение входных и выходных щелей;
- напряжение на трубке фотоумножителя;

- длина волн аналитических линий, указанных в таблице 2;
- время промывания и время интегрирования и т.д.

Регулировку осуществляют в соответствии с приложением А при введении в прибор калибровочного раствора наивысшей концентрации.

В случае использования методики с применением внутреннего стандарта подготавливают программное обеспечение для использования линии скандия (361,68 нм) или линии иттрия (371,03 нм) в качестве внутреннего стандарта и для расчета соотношения интенсивности линии каждого элемента и интенсивности линии скандия или иттрия.

Интенсивность линии внутреннего стандарта должна измеряться одновременно с интенсивностью аналитической линии.

Требования к рабочим характеристикам должны соответствовать 5.1.1 — 5.1.3.

7.4.2 Измерение интенсивности излучения

При измерении значений абсолютных интенсивностей температура всех растворов не должна отличаться более чем на 1 °С. Все растворы должны быть профильтрованы через фильтровальную бумагу средней плотности. Первые 2—3 $см^3$ растворов отбрасывают.

Проводят измерение абсолютной или относительной интенсивности аналитической линии элемента, начиная с калибровочного раствора.

Далее измерения проводят в следующем порядке: измеряют два или три анализируемых раствора, калибровочный раствор минимальной концентрации, затем два или более анализируемых растворов и т.д.

Такой порядок измерения всех анализируемых и калибровочных растворов позволяет минимизировать возможные колебания интенсивности калибровочных и анализируемых растворов во времени.

Для каждого раствора проводят по пять измерений. Оценивают кратковременную стабильность, которая должна соответствовать 5.1.1. Затем для каждого раствора рассчитывают среднюю интенсивность или среднюю относительную интенсивность.

Вычитают значения средней абсолютной или средней относительной интенсивности нулевого раствора I_0 из значения средней абсолютной или средней относительной интенсивности каждого раствора I_i, получая при этом значения чистой абсолютной или чистой относительной интенсивности I_N

$$I_N = I_i - I_0. \quad (1)$$

7.4.3 Подготовка калибровочного графика

Строят график зависимости в координатах: Y — абсолютная или относительная интенсивность; X — концентрации определяемого элемента в калибровочном растворе (мкг/$см^3$).

Рассчитывают коэффициент корреляции. Коэффициент корреляции должен соответствовать требованиям, установленным в 5.1.3.

8 Определение результатов

8.1 Обработка результатов

В соответствии с математическим обеспечением спектрометра проводят с помощью калибровочного графика (7.4.3) перевод значения абсолютной или относительной интенсивности в концентрацию элемента в анализируемом растворе.

Массовую долю элемента W_θ,%, вычисляют по формуле

$$W_\theta = \frac{(\rho_{\theta,1} - \rho_{\theta,0})200}{10^6} \cdot \frac{100}{m} + W_{\theta,0} = \frac{(\rho_{\theta,1} - \rho_{\theta,0})}{50m} + W_{\theta,0}, \quad (2)$$

где $\rho_{\theta,1}$ — концентрация элемента в анализируемом растворе, мкг/$см^3$;

$\rho_{\theta,0}$ — концентрация элемента в контрольном растворе, мкг/$см^3$;

m — масса навески, г;

$W_{\theta,0}$ — содержание элемента в используемом чистом железе, %.

8.2 Точность

С целью оценки точности методов, предусмотренных в ИСО 13898-2, ИСО 13898-3, ИСО 13898-4, были проведены межлабораторные испытания на образцах, приведенных в приложении В.

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) всю информацию о лаборатории, дате проведения испытания, идентификации образцов;

b) ссылку на метод, применяемый в настоящем стандарте;

c) результаты испытаний;

d) любые операции, не предусмотренные в настоящем стандарте, или любые дополнительные операции, способные повлиять на результаты испытания.

Приложение А
(справочное)

Методика определения инструментальных параметров

А.1 Определение предела обнаружения (DL), концентрации, эквивалентной фоновому излучению (BEC), и кратковременной стабильности

При разработке стандартных методов анализа с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой эти критерии должны быть выбраны рабочей группой, ответственной за результаты межлабораторных испытаний.

Включают спектрометр и выдерживают его некоторое время для стабилизации. Время стабилизации может меняться в зависимости от прибора. При обычных лабораторных условиях современное лабораторное оборудование должно достигать стабильного режима ориентировочно через 15 минут. Это может быть проверено в дальнейших испытаниях кратковременной стабильности с помощью тестов, указанных ниже.

Подготавливают три раствора определяемого элемента, соответствующих нулевой концентрации, концентрации 10, умноженной на предел обнаружения (10 × DL), и концентрации 1000, умноженной на предел обнаружения (1000 × DL). Эти растворы должны содержать кислоты таких же концентраций, те же дополнительные реагенты и основные элементы, как и растворы анализируемых образцов. Пределы обнаружения для указанных растворов могут служить в качестве лабораторных оценок или номинальных характеристик метода.

Раствор концентрации 1000 × DL распыляют в плазму в течение 10 с до начала измерений, чтобы гарантировать стабильность распыления.

Тщательно выбирают позицию, соответствующую максимальному пику на выбранной длине волны, выбирают подходящее положение фотоумножителя (если это не проводится автоматически), чтобы убедиться, что интенсивность измеряется с точностью до четырех значащих цифр. Устанавливают время интегрирования 3 с.

А.1.1 Определение предела обнаружения

Значения пределов обнаружения могут быть определены различными методами в зависимости от типа прибора.

Может быть рекомендована следующая методика.

Распыляют фоновый раствор в течение приблизительно 10 с. Снимают 10 показаний при заранее установленном времени интегрирования. Распыляют раствор концентрации 10 × DL в течение приблизительно 60 с. Снимают 10 показаний при заранее установленном времени интегрирования.

По данным интенсивности, полученным для фонового раствора и раствора концентрации 10 × DL, вычисляют значения средних интенсивностей X_1 и X_b и стандартного отклонения фонового раствора S_b.

Рассчитывают среднюю истинную интенсивность для раствора концентрации 10 × DL

$$X_{n1} = X_1 - X_b. \qquad (A.1)$$

По приведенной ниже формуле рассчитывают предел обнаружения DL для рассматриваемого элемента

$$DL = 3\ S_b\ (C_1/X_{n1}), \qquad (A.2)$$

где C_1 — концентрация, мкг/см^3, раствора концентрации 10 × DL.

А.1.2 Определение концентрации, эквивалентной фоновому излучению

Концентрацию, эквивалентную фоновому излучению, BEC вычисляют по формуле

$$BEC = (X_b/X_{n1})\ C_1. \qquad (A.3)$$

А.1.3 Определение кратковременной стабильности

Распыляют раствор концентрации 1000 × DL в течение примерно 10 с. Фиксируют 10 показаний при заранее определенном времени интегрирования. Исходя из этих данных и данных, полученных для раствора концентрации 10 × DL, проводят соответственно расчет средних истинных интенсивностей X_{n1} и X_{n2}, а также стандартных отклонений S_1 и S_2.

Рассчитывают кратковременную стабильность эмиссионного сигнала при двух уровнях концентрации

$$RSD_1 = (S_1/X_{n1})\ 100\ \%;$$

$$RSD_2 = (S_2/X_{n2})\ 100\ \%. \qquad (A.4)$$

Если имеются несколько наборов данных, проводят расчет значения RSD для каждого набора.

Среднее значение RSD = сумма RSD/n.

А.2 Расчет калибровочных кривых

Определяют прямую зависимость, наилучшим образом описывающую набор точек (линейная регрессия), что сводится к нахождению коэффициентов a и b в уравнении

$$I = a + bC, \quad (A.5)$$

где I — измеренные значения абсолютных или относительных интенсивностей;

C — значения концентрации калибровочных растворов.

Данный метод называется методом наименьших квадратов. Наклон, получаемой линии b и точку пересечения a определяют по следующим формулам:

$$b = S_{CI}/S_{CC}; \quad (A.6)$$

$$a = \overline{I} - b\overline{C}, \quad (A.7)$$

где

$$S_{CI} = S(C - \overline{C})(I - \overline{I});$$

$$S_{CC} = S(C - \overline{C})^2,$$

где $\overline{C}$ — среднее значение концентрации;

$\overline{I}$ — среднее значение интенсивности.

Коэффициент корреляции r определяют по формуле

$$r = \frac{S_{CI}}{(S_{CC}\, S_{II})^{1/2}}, \quad (A.8)$$

где $S_{II} = S(\overline{I} - I)^2$.

Приложение В
(справочное)

Образцы, используемые в межлабораторных испытаниях

Таблица В.1

Образец	Химический состав, %							
	Cu	Ni	Co	C	Si	P	Mn	Cr
JSS 003-3 Нелегированная сталь	0,0014	0,0008	0,0010	0,0011	0,0041		0,0048	0,0002
NR 1C Нелегированная сталь	0,0014	0,0090	0,0046	0,0042		0,0019	0,0059	0,0012
NR 21 Нелегированная сталь	0,045	0,035	0,008	0,1726	0,36	0,016	1,45	0,024
NBS 15 h Нелегированная сталь	0,0130	0,017		0,076	0,008	0,005	0,373	0,018
NBS 16 f Нелегированная сталь	0,006	0,008	0,003	0,97	0,214	0,014	0,404	0,020
BAS 087-1 Нелегированная сталь	0,171	0,118	0,015	0,174	0,263	0,010	0,671	0,078
BCS 456-1 Нелегированная сталь			0,052	0,101	0,24	0,018	0,20	
BCS 452 Нелегированная сталь	0,22	0,19		0,315	0,086	0,033	0,03	0,042
IRSID 081-1 Нелегированная сталь	0,026	0,042	0,017	0,099	0,105	0,0129	0,605	0,012
IRSID 010-1 Нелегированная сталь	0,279	0,259		0,941	0,268	0,019	0,410	0,231
EURO 488-1 Чугун в чушках	0,0216	0,0651		3,73	0,241	0,0212	0,218	0,0414
EURO 487-1 Чугун в чушках		0,040	0,0088	3,27	0,006	0,0020	0,094	0,063

Приложение С
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица С.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 385-1:1984	ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
ИСО 648:1977	ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой
ИСО 13898-2:1997	ГОСТ Р ИСО 13898-2—2006 Сталь и чугун. Спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения никеля. Часть 2
ИСО 13898-3:1997	ГОСТ Р ИСО 13898-3—2007 Сталь и чугун. Спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения меди. Часть 3
ИСО 13898-4:1997	ГОСТ Р ИСО 13898-4—2007 Сталь и чугун. Спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения кобальта. Часть 4
ИСО 14284:1996	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 669.14:620.196.2:006:354 ОКС 77.080.01 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: сталь, чугун, метод определения, никель, медь, кобальт, индуктивно связанная плазма, спектрометрический атомно-эмиссионный метод

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 22.01.2007. Подписано в печать 05.02.2007. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 202 экз Зак. 98. С 3666.

ФГУП «Стандартинформ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «Стандартинформ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «Стандартинформ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru