ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 13899-2— 2009

Сталь
Определение содержания молибдена, ниобия и вольфрама в легированной стали
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОД

Часть 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИОБИЯ

ISO 13899-2:2005
Steel — Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method — Part 2: Determination of Nb content
(IDT)

Издание официальное

БЗ 6—2008/137

Москва
Стандартинформ
2009

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 Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции» на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 апреля 2009 г. № 121-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 13899-2:2005 «Сталь. Определение содержания молибдена, ниобия и вольфрама в легированной стали. Спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод. Часть 2. Определение содержания ниобия» (ISO 13899-2:2005 «Steel — Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel — Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method — Part 2: Determination of Nb content»).

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

5 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, 2009

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 2
5 Средства измерений и вспомогательное оборудование 2
6 Отбор и подготовка проб 3
7 Проведение анализа 3
8 Определение результатов 5
9 Протокол испытаний 6
Приложение А (справочное) Методика определения инструментальных параметров 7
Приложение В (справочное) Предлагаемые линии ниобия и возможные спектральные помехи со стороны мешающих элементов при определении ниобия в сталях методом ICP-AES . . 9
Приложение С (справочное) Дополнительная информация по международным испытаниям 10
Приложение D (справочное) Графическое представление данных прецизионности 12
Приложение Е (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам 13

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Сталь

Определение содержания молибдена, ниобия и вольфрама в легированной стали

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОД

Часть 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИОБИЯ

Steel. Determination of Mo, Nb and W contents in alloyed steel. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. Part 2. Determination of Nb content

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения ниобия в сталях. Метод применим для определения массовой доли ниобия в диапазоне 0,005 % — 5 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 648:1977 Посуда лабораторная. Пипетки с одной меткой

ИСО 1042:1983 Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой

ИСО 3696:1987 Вода для проведения анализа в лабораториях. Технические условия и методы испытаний

ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости результатов стандартного метода измерений

ИСО 5725-3:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

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

3 Сущность метода

Пробу растворяют в смеси хлористоводородной, азотной и фтористоводородной кислот и выпаривают со смесью фосфорной и хлорной кислот. Добавляют фтористоводородную кислоту и, в случае необходимости, раствор элемента в качестве внутреннего стандарта. Далее раствор разбавляют до определенного объема. Полученный раствор фильтруют, распыляют в плазму атомно-эмиссионного спектрометра и измеряют интенсивность излучения элемента одновременно с измерением светового излучения элемента внутреннего стандарта.

Применяют метод калибровки, основанный на подборе растворов для калибровки, близких по составу (матрице) и содержанию ниобия в анализируемой пробе. Таким способом, учитывая влияние матрицы, обеспечивается высокая точность измерений даже для образцов высоколегированных сталей, где спектральные помехи могут быть значительными. Все помехи должны сводиться к минимуму, и поэтому используемый спектрометр должен удовлетворять необходимым требованиям по выбору аналитических линий.

Чтобы тщательно подобрать нужную матрицу, необходимо знать концентрацию всех элементов пробы с точностью до одного процента. Следовательно, необходимо выполнить предварительный анализ пробы каким-либо полуколичественным методом.

Издание официальное

4 Реактивы

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

4.1 Фтористоводородная кислота, 40 %-ная (массовая доля), плотностью $\rho \approx 1{,}14$ г/см^3.

4.2 Хлористоводородная кислота плотностью $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3.

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

4.4 Ортофосфорная кислота плотностью $\rho \approx 1{,}70$ г/см^3, разбавленная 1:1.

4.5 Хлорная кислота плотностью $\rho \approx 1{,}54$ г/см^3, разбавленная 1:1.

4.6 Смесь кислот для выпаривания: смешивают 100 см^3 ортофосфорной кислоты (4.4) и 300 см^3 хлорной кислоты (4.5).

4.7 Раствор внутреннего стандарта концентрацией 1000 мг/дм^3

Выбирают подходящий элемент в качестве внутреннего стандарта и готовят раствор концентрацией 1000 мг/дм^3. Внутренний стандарт должен быть чистым, отсутствовать в пробе и не накладываться на аналитические линии.

Длина волны элемента внутреннего стандарта не должна накладываться на длины волн элементов, присутствующих в растворе пробы.

Внутренний стандарт должен полностью растворяться в используемых кислотах, не образуя осадка. Условия возбуждения аналитической линии и линии внутреннего стандарта должны совпадать.

4.8 Раствор ниобия концентрацией 1000 мг/дм^3

Взвешивают с точностью до 0,0001 г 0,5 г высокочистого ниобия чистотой более 99,95 % и растворяют в смеси: 30 см^3 фтористоводородной кислоты и 3 см^3 азотной кислоты. Раствор охлаждают и количественно переносят в пластмассовую мерную колбу с одной меткой вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см^3 этого раствора содержит 1 мг ниобия.

Примечание — Нельзя использовать ранее приготовленный стандартный раствор ниобия для последующих анализов.

4.9 Раствор ниобия концентрацией 100 мг/дм^3

Переносят с помощью откалиброванной пипетки 25 см^3 основного стандартного раствора ниобия (4.8) в пластмассовую мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см^3. Добавляют 2,5 см^3 фтористоводородной кислоты (4.1). Доводят до метки водой и перемешивают. 1 см^3 этого раствора содержит 0,1 мг ниобия.

4.10 Раствор ниобия концентрацией 10 мг/дм^3

Переносят с помощью откалиброванной пипетки 2,5 см^3 основного стандартного раствора ниобия (4.8) в пластмассовую мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см^3 . Добавляют 2,5 см^3 фтористоводородной кислоты (4.1), доводят до метки водой и перемешивают. 1 см^3 этого раствора содержит 0,01 мг ниобия.

4.11 Растворы мешающих и матричных элементов

Готовят стандартные растворы каждого элемента, содержание которого в анализируемой пробе свыше 1 % по массовой доле. Используют чистые элементы или окислы с массовой долей ниобия менее 10 мкг/г. Допускается использовать растворы мешающих и матричных элементов, если содержание в них ниобия менее, чем указано выше.

Примечание — Если добавляют большое количество элемента (например, железа), то преимущество следует отдавать чистому металлу и взвешивать точное количество (см. 7.3, 7.4). В этом случае используют процедуру растворения по 7.1.2.

5 Средства измерений и вспомогательное оборудование

Применяемые пластмассовые пипетки и колбы должны быть откалиброваны в соответствии с ИСО 648 и ИСО 1042.

5.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой и системой распыления, стойкой к фтористоводородной кислоте

При использовании тефлонового распылителя рекомендуется для улучшения смачиваемости в распылитель и распылительную камеру добавить поверхностно-активное вещество. Однако современные распылители часто делают из пластиковых материалов с лучшими по сравнению с тефлоном харак-

теристиками смачиваемости и, следовательно, они могут быть использованы (как в случае корундовых распылителей) без применения поверхностно-активного вещества.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой будет удовлетворять необходимым требованиям, если после оптимизации в соответствии с 7.2.1 — 7.2.4 будут соблюдены критерии, предусмотренные в 5.1.2 — 5.1.4.

Спектрометр может быть любого типа. Последовательный тип позволяет работать как с внутренним стандартом, так и без него. Однако в случае применения внутреннего стандарта спектрометр должен иметь дополнительное устройство для одновременного измерения аналитической линии и линии внутреннего стандарта.

5.1.1 Аналитические линии

Настоящий стандарт не устанавливает использование конкретной аналитической линии. Это обязывает каждую лабораторию тщательно исследовать линии, имеющиеся на ее оборудовании, чтобы найти наиболее подходящие с точки зрения чувствительности и избирательности.

В таблице 1 приводятся два варианта аналитических линий с указанием возможных влияний (приложение В).

Таблица 1 — Примеры аналитических линий и влияния мешающих элементов при определении ниобия

Элемент	Длина волны, нм	Мешающие элементы
Nb	309,41	V, Cr, Ni
Nb	316, 34	Fe, Cr, V, W, Ti

Линию для элемента внутреннего стандарта следует выбирать в соответствии с 4.7. Однако рекомендуется использовать линию Sc 363,07 нм. Эта линия свободна от влияния мешающих элементов и их содержаний (приложение В).

5.1.2 Минимальное практическое разрешение спектрометра

Рассчитывают ширину полосы в соответствии с А.1 (приложение А) для используемой длины волны, в том числе и для линии внутреннего стандарта. Ширина полосы должна быть 0,030 нм.

5.1.3 Минимальная кратковременная прецизионность

Рассчитывают кратковременную прецизионность в соответствии с А.2 (приложение А).

Относительное стандартное отклонение не должно превышать 0,5 % средних абсолютных или относительных интенсивностей для концентраций ниобия (мг/дм^3), превышающих предел обнаружения по 5.1.4 в 100 — 1000 раз. Для концентраций, превышающих предел обнаружения в 10 — 100 раз, относительное стандартное отклонение не должно превышать 5 %.

5.1.4 Предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО)

Рассчитывают ПО и ПКО в соответствии с А.3 (приложение А) для используемой аналитической линии. Их значения не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2 — Предел обнаружения и предел количественного определения

Элемент	Предел обнаружения, мг/дм^3	Предел количественного определения, мг/дм^3
Nb	0,05	0,25

5.2 Политетрафторэтиленовые стаканы (ПТФЭ-стаканы).

5.3 Полипропиленовые мерные колбы вместимостью 100 см^3.

6 Отбор и подготовка проб

Отбор и подготовка проб — по ИСО 14284.

7 Проведение анализа

7.1 Приготовление раствора пробы для анализа T_n

7.1.1 Взвешивают с точностью до 0,0005 г навеску пробы в соответствии с таблицей 3 и помещают в политетрафторэтиленовый стакан.

Таблица 3 — Навеска пробы

Массовая доля ниобия, %	Навеска пробы, г
От 0,005 до 0,5 включ.	0,5
Св. 0,5 до 5 включ.	0,25

7.1.2 Добавляют 10 см³ хлористоводородной кислоты (4.2), 2 см³ азотной кислоты (4.3) и 5 см³ фтористоводородной кислоты (4.1) и продолжают нагревание до полного растворения. Образующийся осадок (налет) на стенках стакана смывают стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Добавляют 20 см³ смеси кислот для выпаривания (4.6) и нагревают до появления паров хлорной кислоты. Продолжают выпаривание в течение 2 — 3 мин (белые пары должны быть вверху ПТФЭ-стакана).

7.1.3 Охлаждают раствор и добавляют 10 см³ воды для растворения солей. Если осадок полностью не растворился, то добавляют 2 см³ фтористоводородной кислоты и медленно нагревают в течение 20 мин до полного растворения осадка.

7.1.4 Охлаждают раствор до комнатной температуры и переводят количественно в мерную полипропиленовую колбу (5.3) вместимостью 100 см³. Если используют внутренний стандарт, то добавляют 1 см³ раствора внутреннего стандарта (4.7). При добавлении внутреннего стандарта необходимо тщательно следить за тем, чтобы добавляемый объем был абсолютно одинаковый для каждой колбы.

7.1.5 Раствор, полученный в соответствии с 7.1.4, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

7.1.6 Фильтруют все растворы через бумажные фильтры средней плотности, отбрасывая первые 2 — 3 см³.

7.2 Подготовка к спектрометрическим измерениям

7.2.1 Включают спектрометр и нагревают в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.2.2 Прибор оптимизируют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.2.3 Готовят программное обеспечение спектрометра для измерения интенсивности аналитических линий, расчета среднего значения и относительного стандартного отклонения.

7.2.4 Если используют внутренний стандарт, то готовят программное обеспечение для расчета отношения между интенсивностями аналитических линий определяемого элемента и элемента внутреннего стандарта. Интенсивность линии внутреннего стандарта необходимо измерять одновременно с интенсивностью аналитической линии.

7.2.5 Требования к рабочим характеристикам спектрометра должны соответствовать 5.1.2 — 5.1.4.

7.3 Предварительный анализ раствора пробы

Готовят растворы для калибровки $K_{0,5}$ или K_5, соответствующие массовой доле ниобия 0,5 % или 5 % в зависимости от ожидаемого содержания, и раствор матрицы, соответствующий раствору пробы. Готовят также контрольный градуировочный раствор K_0 тем же способом, что и градуировочный, но без добавления раствора ниобия.

7.3.1 Добавляют, используя пипетку, 2,5 см³ раствора ниобия (4.8) в полипропиленовую мерную колбу (5.3) вместимостью 100 см³ с отметкой $K_{0,5}$ (соответствует содержанию Nb 0,5 %) или 12,5 см³ раствора ниобия (4,8) в мерную колбу вместимостью 100 см³ (5.3) с отметкой K_5 (соответствует содержанию Nb 5 %).

7.3.2 К градуировочному раствору $K_{0,5}$ или K_5 добавляют все элементы матрицы концентрацией более 1 %, используя стандартные растворы (4.11) с точностью до 1 % и раствор внутреннего стандарта (4.7). Расчеты необходимо проводить с учетом массы навески пробы 0,5 г или 0,25 г.

7.3.3 Во вторую полипропиленовую мерную колбу вместимостью 100 см³ (5.3) с отметкой K_0 добавляют матричные элементы (7.3.2) и внутренний стандарт (4.7) при использовании.

7.3.4 В обе колбы добавляют 20 см³ смеси кислот для выпаривания (4.6), доводят до метки водой и перемешивают.

7.3.5 Измеряют абсолютные или относительные интенсивности растворов K_0 и $K_{0,5}$ или K_5.

7.3.6 Измеряют абсолютные или относительные интенсивности для раствора пробы T_n.

7.3.7 Рассчитывают приблизительную концентрацию ниобия в растворе пробы интерполяцией между абсолютными или относительными интенсивностями растворов K_0 и $K_{0,5}$ или K_5.

7.4 Приготовление двух градуировочных растворов K_{Ln} и K_{Hn}

Для каждого образца n готовят по 7.4.1 и 7.4.2 два близких по матрице градуировочных раствора K_{Ln} и K_{Hn} с концентрациями ниобия в растворе K_{Ln} немного ниже и в K_{Hn} немного выше, чем в растворе анализируемой пробы.

7.4.1 Используют результаты, полученные по 7.3.7, и рассчитывают приблизительное количество ниобия m_s (мг) в растворе анализируемой пробы. Добавляют с помощью откалиброванной пипетки $m_{Ln} = (m_s - 0{,}05 \times m_s)$ подходящего раствора ниобия (4.8, 4.9 или 4.10) в один политетрафторэтиленовый стакан с отметкой K_{Ln} и $m_{Hn} = (m_s + 0{,}05 \times m_s)$ — во второй стакан с отметкой K_{Hn}.

7.4.2 Все матричные элементы, содержащиеся в анализируемой пробе концентрацией свыше 1 %, добавляют в виде стандартных растворов (4.11) в тех же количествах, что и в матрице (с точностью до 1 %) к градуировочным растворам K_{Ln} и K_{Hn}.

7.4.3 Подготовку растворов проб стали для определения содержания ниобия готовят в соответствии с 7.1.2 — 7.1.6.

7.5 Определение содержания ниобия в растворах проб стали

7.5.1 Измеряют абсолютную или относительную интенсивность аналитической линии ниобия, начиная с градуировочного раствора с меньшей концентрацией ниобия K_{Ln}. Затем измеряют раствор пробы T_n и градуировочный раствор с большей концентрацией K_{Hn}. Повторяют измерения в указанной последовательности три раза и рассчитывают средние интенсивности I_{Ln} и I_{Hn} для градуировочных растворов K_{Ln} и K_{Hn} и I_T для раствора пробы соответственно.

7.5.2 Строят градуировочный график зависимости измеренных интенсивностей I_{Ln} и I_{Hn} от количества ниобия m_{Ln} и m_{Hn} в градуировочных растворах. Определяют количество ниобия m_T в растворе пробы интерполяцией измеренной интенсивности I_T между I_{Ln} и I_{Hn}.

8 Определение результатов

8.1 Метод расчета

Массовую долю ниобия W_{Nb},%, вычисляют по формуле

$$W_{Nb} = \frac{m_{Nb}0{,}1}{m}, \qquad (1)$$

где m_{Nb} — количество ниобия в растворе пробы, мг;

m — масса навески пробы, г.

8.2 Прецизионность

Плановые испытания настоящего метода проводились в тринадцати лабораториях на одиннадцати образцах с различным содержанием ниобия. Каждая лаборатория выполняла по три определения каждого образца (примечания 1 и 2).

Примечание 1 — Два из трех определений выполнялись в условиях повторяемости по ИСО 5725-1, т. е. одним оператором на одной аппаратуре в идентичных условиях выполнения анализа с одной калибровкой и минимальным периодом времени.

Примечание 2 — Третье определение выполнялось в другое время тем же оператором, что и в примечании 1, с использованием той же аппаратуры с новой градуировкой.

Анализируемые образцы приведены в приложении С.

Полученные результаты были статистически обработаны в соответствии с ИСО 5725.1 — ИСО 5725.3. Полученные данные показывают логарифмическую зависимость между содержанием ниобия, пределом повторяемости r, пределом воспроизводимости и пределом промежуточной прецизионности R и R_w результатов анализа (примечание 3), как представлено в таблице 4.

Таблица 4 — Результаты пределов повторяемости, воспроизводимости и промежуточной прецизионности

В процентах

Массовая доля ниобия	Предел повторяемости r	Предел промежуточной прецизионности R_w	Предел воспроизводимости R
0,005	0,00032	0,00054	0,0010

Окончание таблицы 4

В процентах

Массовая доля ниобия	Предел повторяемости r	Предел промежуточной прецизионности R_W	Предел воспроизводимости R
0,01	0,00052	0,00088	0,0016
0,02	0,00084	0,0014	0,0026
0,05	0,0016	0,0027	0,0050
0,1	0,0026	0,0044	0,0080
0,2	0,0041	0,0072	0,013
0,5	0,0077	0,014	0,025
1,0	0,012	0,022	0,040
2,0	0,020	0,036	0,065
5,0	0,038	0,068	0,122

Графическое представление полученных данных приведено в приложении D.

Примечание 3 — По двум значениям массовой доли ниобия, полученным в первый день, были рассчитаны по ИСО 5725-2 предел повторяемости r и предел воспроизводимости R. На основании значения, полученного в первый день, и значения, полученного во второй день, по ИСО 5725-3 был рассчитан предел промежуточной прецизионности R_W.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) информацию об идентификации пробы, о лаборатории и дате проведения испытания;

b) используемый метод со ссылкой на настоящий стандарт;

c) результаты испытаний;

d) особенности, отмеченные при выполнении испытаний;

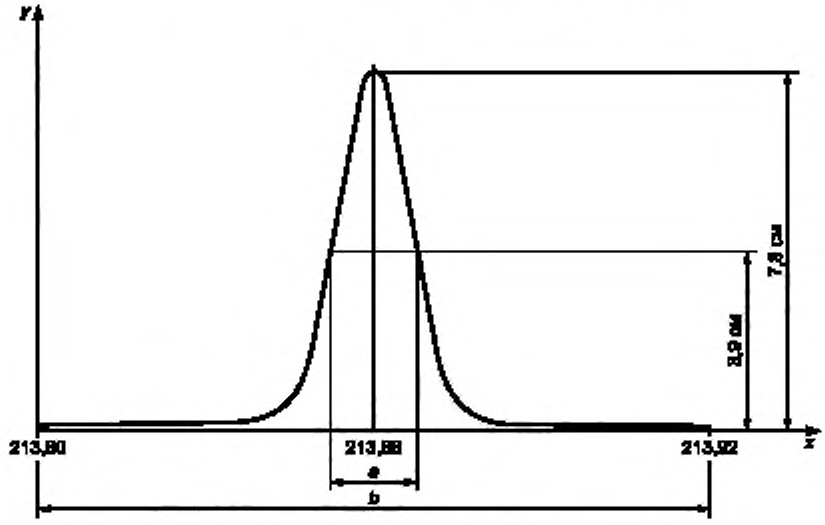
e) любые операции, не предусмотренные настоящим стандартом, или любые дополнительные операции, способные повлиять на результаты испытаний.

Приложение А
(справочное)

Методика определения инструментальных параметров

А.1 Практическая разрешающая способность спектрометра

Практическая разрешающая способность спектрометра включает: сканирование длин волн спектра, включая нужную спектральную линию; выявление профиля; измерение ширины пика, соответствующего половине его высоты; расчет разрешающей способности в нанометрах. Пример приведен на рисунке А.1.



Разрешающая способность = $(213,92 - 213,80) \cdot \frac{2}{15} = 0,016$ нм.

Обозначения: x — характеристическая длина волны цинка, нм;
y — интенсивность сигнала, условные единицы;
a — ширина пика на половине его высоты, равная 2 см;
b — пиковое окно, равное 15 см

Рисунок А.1 — Пример расчета практической разрешающей способности

А.2 Минимальная кратковременная точность

Основным параметром аппаратуры для определения является кратковременная стабильность сигнала эмиссии, а именно, соответствие между величинами, полученными на одном растворе образца при повторяющихся измерениях, быстро следующих друг за другом.

Важно также значение стандартного отклонения среднего результата, выраженного как отклонение концентрации (относительное стандартное отклонение, ОСО).

Выполняют десять последовательных измерений одного и того же раствора и рассчитывают относительное стандартное отклонение.

А.3 Предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО)

Предел обнаружения и предел количественного определения — параметры аналитического метода, расчет которых проводят с учетом значения стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях повторяемости.

Готовят два раствора, один из которых не содержит определяемый элемент (далее — нулевой раствор), другой содержит определяемый элемент с концентрацией, в десять раз превышающей предел обнаружения (далее — второй раствор). Растворы должны быть аналогичными анализируемым пробам по концентрации кислот, плавней и матричных элементов.

Распыляют нулевой раствор примерно в течение 10 с и снимают десять показаний спектрометра при заранее установленном времени интегрирования, аналогичные манипуляции проводят со вторым раствором.

По значениям интенсивности сигнала, полученным от нулевого и второго растворов, рассчитывают средние интенсивности X_{10} и X_0 и стандартное отклонение нулевого члена S_0.

Истинную среднюю интенсивность X_{n10} для раствора, превышающего по содержанию в десять раз предел обнаружения, определяют по следующей формуле

$$X_{n10} = X_{10} - X_0. \qquad (A.1)$$

Предел обнаружения определяют по формуле

$$ПО = 3\,S_0 \frac{\rho_{10}}{X_{n10}}, \qquad (A.2)$$

где ρ — концентрация определяемого раствора, в десять раз превышающая предел обнаружения, мг/дм^3.

Предел количественного определения вычисляют по формуле

$$ПКО = 5\,ПО.$$

Приложение В
(справочное)

Предлагаемые линии ниобия и возможные спектральные помехи со стороны мешающих элементов при определении ниобия в сталях методом ICP-AES

Помехи, обнаруженные со стороны элементов, входящих в состав стали.

Количественная характеристика влияния сопутствующих элементов выражена в кажущихся содержаниях ниобия, соответствующих содержаниям мешающих элементов, приведенных в таблице В.1.

Таблица В.1 — Возможные спектральные помехи при определении ниобия

Мешающие элементы	Содержание мешающего элемента (массовая доля), %	Кажущееся содержание ниобия (массовая доля), %	
		Nb 309,41 нм	Nb 316,3 нм
Ti	5	< 0,001	0,002
W	5	0,005	0,009
Co	20	< 0,001	0,001
Mn	2	< 0,001	< 0,001
Mo	30	< 0,001	0,003
Cr	20	0,001	0,001
Ni	30	0,002	< 0,001
Fe	50	0,001	< 0,001
V	1	0,01	0,0001
Al	5	< 0,001	< 0,001
Cu	30	< 0,001	< 0,001
Si	1	0,004	< 0,001

Приложение С
(справочное)

Дополнительная информация по международным испытаниям

Таблица 4 настоящего стандарта отражает результаты двух международных аналитических испытаний. Первое проводилось на шести образцах в семи странах, включающих 12 лабораторий, второе испытание проводилось на пяти образцах в семи странах, включающих 13 лабораторий.

Результаты были представлены в нормативных документах.

Используемые в испытаниях контрольные образцы и полученные результаты приведены в таблицах С.1 и С.2 соответственно.

Графическое представление данных прецизионности приведено в приложении D.

Таблица С.1 — Контрольные образцы, используемые в межлабораторных испытаниях

Контрольный образец	Массовая доля химических элементов, %								
	Nb	Mo	Si	Mn	Cr	Ni	Co	V	Другие
NBS 364	0,157	0,5	0,06	0,3	0,06	0,1	0,1	0,1	
NBS 362	0,29	0,07	0,4	1,0	0,3	0,6	0,3	0,04	Cu 0,5
JSS 655-10	0,49	0,03	0,6	1,0	17,5	9,8	0,07	—	
ECRM 292-1	0,571	0,05	0,4	1,7	18,0	10,1	0,03	—	
NBS 868	2,99	0,01	0,1	0,05	0,08	37,8	16,1	0,08	Ti 1,5 Al 1,0
HAS 718Q	4,98	3,0	0,09	0,1	18,2	53,9	0,3	0,02	Al 0,6
625694P5[a]	0,0002								
622296P5[a]	0,0033								
JK 21	0,0175		0,36	1,455			0,07	—	
МВН 12 × 354	0,075		0,19	0,86			0,03	0,02	
МВН 12 × 353	0,12		0,10	1,01			0,025	0,02	
[a] Чистое несертифицированное железо.									

Таблица С.2 — Результаты межлабораторных испытаний

Контрольный образец	Содержание ниобия (массовая доля), %			Прецизионность (массовая доля), %		
	Сертифицировано	Среднее значение результатов, полученных в течение дня, $W_{N,1}$	Среднее значение результатов, полученных в течение нескольких дней, $W_{N,2}$	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R	Предел промежуточной прецизионности R_W
NBS 364	0,157	0,1522	0,1534	0,0030	0,0135	0,0056
NBS 362	0,29	0,2922	0,2966	0,0017	0,0144	0,0161
JSS 655-10	0,49	0,4864	0,4914	0,0065	0,0212	0,0143
ECRM 292-1	0,571	0,5574	0,5587	0,0084	0,0280	0,0116

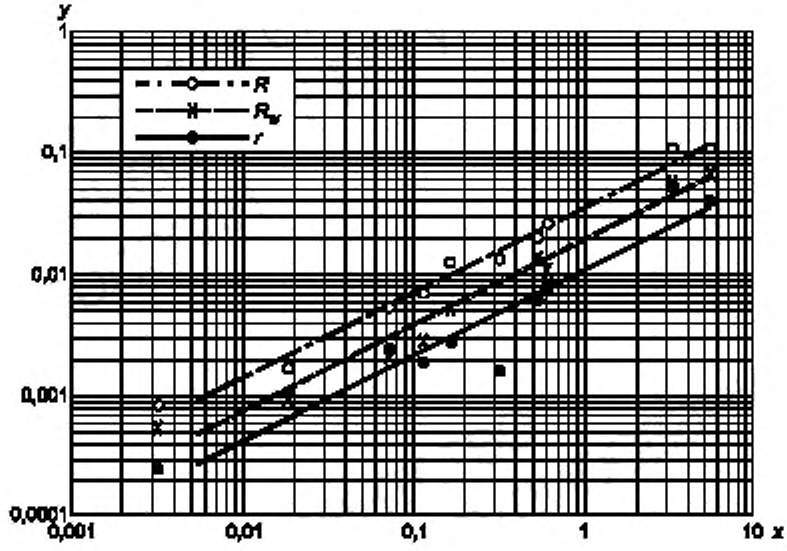
Окончание таблицы С.2

Контрольный образец	Содержание ниобия (массовая доля), %			Прецизионность (массовая доля), %		
	Сертифицировано	Среднее значение результатов, полученных в течение дня, $W_{N,1}$	Среднее значение результатов, полученных в течение нескольких дней, $W_{N,2}$	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R	Предел промежуточной прецизионности R_W
NBS 868	2,99	2,985	2,979	0,0559	0,1135	0,0592
HAS 718Q	4,98	5,031	5,021	0,0425	0,1136	0,0703
625694P5[a]	0,0002	0,0006	0,00096	0,00052	0,00086	0,00049
622296P5[a]	0,0003	0,0032	0,0030	0,00027	0,00090	0,00059
JK 21	0,0175	0,0169	0,0168	0,00113	0,00181	0,00102
МВН 12 × 354	0,075	0,0681	0,0673	0,00260	0,00578	0,00228
МВН 12 × 353	0,12	0,1058	0,1053	0,0020	0,0075	0,0030

[a] Чистое несертифицированное железо.

Приложение D
(справочное)

Графическое представление данных прецизионности



$\log r = 0{,}6896 \lg \overline{w}_{Nb} - 1{,}9034;$
$\log R_w = 0{,}7014 \lg \overline{w}_{Nb} - 1{,}6553;$
$\log R = 0{,}6966 \lg \overline{w}_{Nb} - 1{,}3984,$

где $\overline{w}_{Nb}$ — среднее содержание ниобия (массовая доля), %, полученное на основании трех определений в каждой лаборатории;

x — содержание ниобия (массовая доля), %;

y — прецизионность (массовая доля), %.

Рисунок D.1 — Логарифмическая зависимость между содержанием ниобия и пределом повторяемости r или пределами воспроизводимости R_w и R

Приложение Е
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица Е.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 648:1977	ГОСТ 29169—91(ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой
ИСО 1042:1983	*
ИСО 3696:1987	*
ИСО 5725-1:1994	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ИСО 5725-2:1994	ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
ИСО 5725-3:1994	ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
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 669.14:620.2:006.354 ОКС 77.080.20 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: стали, метод определения ниобия, индуктивно связанная плазма, спектрометрический атомно-эмиссионный метод

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 30.04.2009. Подписано в печать 09.06.2009. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. п. 2,32. Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 186 экз. Зак. 350.

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

gost.e-ecolog.ru