ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 6351— 2015

НИКЕЛЬ

Определение содержания серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца и цинка. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

ISO 6351:1985
Nickel — Determination of silver, bismuth, cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, lead, and zinc contents — Flame atomic absorption spectrometric method
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 ВНЕСЕН ФГУП «Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии им. И.П. Бардина»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 апреля 2015 г. № 279-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 6351:1985 «Никель. Определение содержания серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца и цинка. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени» (ISO 6351:1985 «Nickel — Determination of silver, bismuth, cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, lead, and zinc contents — Flame atomic absorption spectrometric method»).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2015

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 Назначение и область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Пробоотбор и анализируемые образцы 3
7 Проведение анализа по методике А 3
8 Проведение анализа по методике В 5
9 Обработка результатов 6
10 Мешающие влияния и меры предосторожности 7
11 Особые случаи 7
12 Отчет об испытаниях 7
Приложение А (обязательное) Проверка инструментальных параметров 8
Приложение В (справочное) Статистический отчет о межлабораторных испытаниях 10
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НИКЕЛЬ

Определение содержания серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца и цинка. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

Nickel. Determination of silver, bismuth, cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, lead and zinc contents. Flame atomic absorption spectrometric method

Дата введения — 2016—01—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает пламенный атомно-абсорбционный спектрометрический метод определения содержания серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца и цинка в высокочистом, рафинированном, ковком и литом никеле в диапазонах, представленных в таблице 1.

Метод применим для независимого определения любого одного или нескольких элементов из перечисленных, без определения всех элементов, присутствующих в стандартных растворах.

Нижнюю границу диапазона определения железа можно снизить, по сравнению с 0,0025 %, указанному в таблице 1, если иметь никель для приготовления стандартных растворов по 4.1 с содержанием железа менее 0,0001 % (масс.). Верхнюю границу определения кобальта и меди можно повысить до 2 % (масс.), незначительно модифицировав метод (11.1).

О возможных влияниях см. раздел 10.

Таблица 1 — Диапазоны содержаний определяемых элементов

Элемент	Диапазоны содержаний*, % (масс.)	
	Методика А	Методика В
Ag	От 0,0002 до 0,01	—
Bi	» 0,0010 » 0,01	—
Cd	» 0,0002 » 0,0025	От 0,01 до 1,00
Co	» 0,0010 » 0,01	» 0,01 » 1,00
Cu	» 0,0002 » 0,01	» 0,01 » 0,15
Fe	» 0,0025 » 0,01	» 0,01 » 0,20
Mn	» 0,0005 » 0,01	—
Pb	» 0,0005 » 0,01	От 0,001 до 0,015
Zn	» 0,0002 » 0,0025	

* Другие диапазоны содержания примесей приведены в ИСО 6283.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 385/1 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть. Общие требования (ISO 385/1, Laboratory glassware — Burettes — Part 1: General requirements)

ИСО 648:2008 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой (ISO 648:2008, Laboratory glassware — Single-volume pipettes)

Издание официальное

ИСО 1042:1998 Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой (ISO 1042:1998, Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks)

ИСО 5725 Прецизионность методов испытаний. Определение повторяемости и воспроизводимости методов посредством межлабораторных испытаний (ISO 5725, Precision of test methods — Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory tests)

3 Сущность метода

Настоящий метод основан на растворении навески исследуемой пробы в азотной кислоте разбавленной 1 : 1, распылении полученного раствора в воздушно-ацетиленовом пламени атомно-абсорбционного спектрометра, измерении значения поглощения резонансного излучения свободных атомов каждого элемента, испускаемого лампой с полым катодом.

Полученное значение абсорбции сравнивают со значениями абсорбции градуировочных растворов того же элемента, приготовленных на фоне никеля, использованного для приготовления градуировочных растворов.

4 Реактивы

При проведении анализа, если не указано иное, используют реактивы известной аналитической степени чистоты и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

4.1 Высокочистый никель, содержащий менее 0,0005 % (масс.) железа и менее 0,0001 % (масс.) каждого из следующих элементов: серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, марганца, свинца и цинка.

4.2 Азотная кислота (HNO_3), $\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3, разбавленная 1 : 1.

Во всех процедурах анализа должна быть использована одна и та же партия азотной кислоты.

4.3 Азотная кислота (HNO_3), $\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3, разбавленная 1 : 19.

Во всех процедурах анализа должна быть использована одна и та же партия азотной кислоты.

4.4 Стандартные растворы определяемых элементов

4.4.1 Основные стандартные растворы определяемых элементов, содержащие по 1,000 г/дм^3 Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb и Zn готовят индивидуально для каждого элемента.

Навеску 1,000 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, каждого из высокочистых металлов [не менее 99,9 % (масс.)] помещают в стакан вместимостью 600 см^3 и растворяют в 40 см^3 азотной кислоты (4.2). Нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят до полного удаления оксидов азота, охлаждают и количественно переносят раствор в мерные колбы вместимостью 1000 см^3, содержащие 160 см^3 азотной кислоты (4.2). Доводят до метки водой и перемешивают.

Растворы хранят в полиэтиленовых сосудах, за исключением раствора серебра, который хранят в сосуде из темного стекла.

4.4.2 Смесь стандартных растворов — стандартный раствор А, содержащий по 20 мг/дм^3 Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb и 10 мг/дм^3 Zn готовят следующим образом.

Пипеткой отбирают по 20,0 см^3 каждого из основных растворов серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, марганца, свинца (4.4.1) и 10 см^3 основного раствора цинка (4.4.1), переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см^3, содержащую 160 см^3 азотной кислоты (4.2). Доводят до метки водой и перемешивают. Хранят раствор в стеклянном сосуде.

4.4.3 Смесь стандартных растворов — стандартный раствор В, содержащий по 100 мг/дм^3 каждого элемента Co, Cu, Fe, Mn и 10 мг/дм^3 Zn готовят следующим образом.

Отбирают по 50,0 см^3 каждого из основных растворов кобальта, меди, железа и марганца (4.4.1) и 5 см^3 основного раствора цинка (4.4.1), переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Хранят раствор в полиэтиленовом сосуде.

5 Аппаратура

Используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр

5.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр, используемый в этом методе, должен удовлетворять значениям характеристик инструментальных параметров, приведенных в приложении А.

5.1.2 Прибор должен быть оборудован горелкой с головкой, способной работать с раствором, содержащим 25 г/дм^3 никеля в виде нитрата и подходящей для воздушно-ацетиленового пламени.

5.1.3 Спектрометр при использовании одноэлементных ламп с полым катодом или безэлектродных разрядных ламп должен работать при токах, рекомендованных производителем.

5.2 Бюретки объемом 50 см^3, градуированные, с ценой деления 0,1 см^3 в соответствии с ИСО 385/1, класс А.

5.3 Пипетки, объемом 5; 20; 25; 50 и 100 см^3, в соответствии с ИСО 648, класс А.

5.4 Колбы мерные вместимостью 200; 250; 500 и 1000 см^3, в соответствии с ИСО 1042, класс А.

6 Пробоотбор и анализируемые образцы

6.1 Пробоотбор и приготовление лабораторной пробы должны быть выполнены в соответствии с обычными установленными процедурами. В случае разногласий используют соответствующий международный стандарт.

6.2 Обычную лабораторную пробу готовят в виде порошка, гранул, стружки, полученной фрезерованием или сверлением, в количестве не превышающем необходимое.

6.3 Если предполагается, что лабораторная проба загрязнена маслом или смазкой при фрезеровании или сверлении, необходимо очистить пробу промыванием высокочистым ацетоном и высушить на воздухе.

6.4 Если лабораторная проба содержит значительно отличающиеся по размерам частицы, навеску следует отбирать после предварительного измельчения крупных частиц.

7 Проведение анализа по методике А

Эта методика применима к определению содержания от 0,0005 % до 0,01 % (масс.) серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца и свинца и от 0,0005 % до 0,005 % (масс.) цинка.

7.1 Приготовление анализируемого раствора

Навеску аналитической пробы, отобранную в интервале от 4,9 г до 5,1 г с точностью до 0,01 г, помещают в чистый стакан вместимостью 600 см^3. Добавляют достаточное количество воды, чтобы покрыть навеску и растворяют ее, добавляя небольшими порциями 60 см^3 азотной кислоты (4.2). Нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят до полного удаления оксидов азота, затем выпаривают до сиропообразного состояния. Растворяют образовавшиеся соли, добавляя 20 см^3 азотной кислоты (4.2) и 100 см^3 воды. Нагревают до полного растворения солей, охлаждают раствор и при необходимости фильтруют через фильтр из стекловаты, предварительно промытой азотной кислотой, или через целлюлозный фильтр в мерную колбу с одной меткой вместимостью 200 см^3. Промывают фильтр водой, собирая промывные воды в ту же колбу, доводят водой до метки и перемешивают.

Если предполагается, что проба не однородна, для анализа отбирают навеску большей величины (от 10 до 50 г). В этом случае после растворения навески от полученного раствора должна быть отобрана аликвотная часть, соответствующая навеске 5 г, и далее проводят операции в соответствии с данной методикой, как это описано в 11.2.

7.2 Холостой опыт

В качестве холостого опыта служит нулевой раствор в серии градуировочных растворов А (7.3), приготовленных с использованием той же партии азотной кислоты, которую использовали для приготовления стандартного раствора никеля и растворов анализируемых образцов. Если невозможно применить азотную кислоту из той же партии, необходимо приготовить второй раствор для холостого опыта, используя тот же никель металлический (4.1). Этот раствор холостого опыта сравнивают с нулевым раствором и вводят необходимую поправку.

7.3 Приготовление серии градуировочных растворов А

7.3.1 Эта серия растворов соответствует содержанию (0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5) мг/дм^3 каждого из элементов: Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn и Pb и (0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 и 1,25) мг/дм^3 Zn (таблица 2). Все растворы приготовлены на фоне никеля, содержание которого 25 г/дм^3.

Таблица 2 — Серия градуировочных растворов А

№	Объем смешанного аналита, $см^3$, стандартный раствор А (4.4.2)	Концентрация аналита, $мг/дм^3$	
		Ag, Bi, Cd, Co. Cu, Fe, Mn, Pb	Zn
1	0	0	0
2	2,0	0,2	0,1
3	5,0	0,5	0,25
4	10,0	1,0	0,5
5	15,0	1,5	0,75
6	20,0	2,0	1,0
7	25,0	2,5	1,25

7.3.2 Семь навесок по 5,0 г, взвешенных с точностью до 0,01 г, никеля металлического (4.1) помещают в стаканы вместимостью 600 $см^3$ и растворяют как указано в 7.1.

7.3.3 В семь мерных колб вместимостью 200 $см^3$, в каждую из которых предварительно помещены растворы никеля (7.3.2), добавляют из бюретки соответствующие объемы стандартного раствора А (4.4.2), приведенные в таблице 2. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

7.3.4 Нулевой раствор в серии, в который не добавлен стандартный раствор А, также служит раствором холостого опыта (7.2).

7.4 Градуировка и определение

7.4.1 Спектрометрические измерения

7.4.1.1 При измерениях используют спектральные линии, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 — Спектральные линии. Методика А

Элемент	Ag	Bi	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Длина волны, нм	321,1	223,1	228,8	240,7	324,7	248,3	279,5	217,0	213,9

7.4.1.2 Можно использовать альтернативные, менее чувствительные линии, указанные в таблице 4.

Таблица 4 — Альтернативные спектральные линии. Методика А

Элемент	Co	Cu	Fe	Mn	Pb
Длина волны, нм	241,2	327,4	252,7	403,1	283,3

7.4.1.3 Набор требований к инструментальным параметрам должен соответствовать инструкциям производителей спектрометров. Распыление разбавленной (1 + 19) азотной кислоты (4.3) при зажженной горелке продолжают до установления температурного равновесия. Используют воздушно-ацетиленовое пламя, обедненное топливом.

7.4.1.4 Эксплуатационные качества прибора должны удовлетворять требованиям, приведенным в приложении А.

Примечание — Оптимальный набор инструментальных параметров отличается для разных приборов. Для получения необходимой четкости может быть использована шкала расширения.

7.4.1.5 Необходимо, чтобы температура анализируемого раствора (7.1) и серии градуировочных растворов А (7.3) отличалась не более чем на 1 °С.

7.4.1.6 Распыляют азотную кислоту, разбавленную (1 : 19) и устанавливают показание прибора на нулевое значение.

7.4.1.7 Распыляют анализируемый(ые) раствор(ы) и записывают показание прибора (значение абсорбции), определяющее его местоположение в серии градуировочных растворов А.

7.4.1.8 Распыляют азотную кислоту, разбавленную (1 : 19) до возвращения показаний прибора к исходному значению. При необходимости следует установить нулевое значение.

7.4.1.9 Распыляют серию градуировочных растворов А (7.3) и анализируемый(ые) раствор(ы) в порядке возрастания аналитического сигнала, начиная от нулевого раствора. При получении устойчивого аналитического сигнала, регистрируют показание прибора. Систему промывают разбавленной (1 : 19) азотной кислотой между распылениями растворов, анализируемых или градуировочных.

Примечание — Следует избегать распыления растворов с высокой концентрацией никеля в течение длительных периодов времени без промывания системы, в противном случае возможно засорение горелки.

7.4.1.10 Повторяют измерение абсорбции полного набора градуировочных и анализируемых растворов еще два раза и регистрируют данные.

7.4.2 Построение градуировочных графиков

Наносят на график среднее значение показания прибора относительно концентрации аналита в градуировочных растворах для каждой серии измерений. Выполняют процедуру как указано в разделе 9.

Примечания

1 В этом методе любые эффекты неспецифической абсорбции и рассеяния света компенсируются согласованием матрицы градуировочных и анализируемых растворов. Азотная кислота, используемая при работе с градуировочными и анализируемыми растворами, должна быть из одной партии реактивов. Холостой опыт входит в градуировочный график. Значение величины абсорбции раствора холостого опыта не вычитается из значений других градуировочных растворов, поэтому градуировочный график может не проходить через начало координат.

2 Некоторые приборы могут быть отрегулированы таким образом, что дают показания непосредственно в единицах концентрации аналита. Для проверки правильности показаний прибора рекомендуется строить график инструментальной чувствительности относительно концентрации аналита.

8 Проведение анализа по методике В

Эта методика пригодна для определения содержаний кобальта, меди, железа и марганца в диапазонах [(0,01—0,25) % (масс.)] и в диапазоне [(0,005—0,025) % (масс.)] для содержаний цинка.

8.1 Приготовление анализируемого раствора

8.1.1 Если анализируемый раствор был приготовлен по методике А (7.1), то отбирают пипеткой аликвотную часть 100,0 $см^3$ раствора в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 $см^3$ и доводят до метки азотной кислотой (4.3). Далее продолжают выполнение методики по 8.1.2.

8.1.2 Навеску лабораторной пробы (6.2) в пределах (1,9—2,1) г, взятую с точностью 0,005 г, помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$ и растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты (4.2). Далее поступают, как описано в 7.1.

8.2 Холостой опыт

Нулевой раствор в серии градуировочных растворов В (8.3) служит в качестве раствора холостого опыта (7.2).

8.3 Приготовление серии градуировочных растворов В

8.3.1 Эта серия растворов соответствует содержанию (0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0) мг/$дм^3$ Co, Cu, Fe, Mn и (0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5) мг/$дм^3$ Zn (таблица 5). Все растворы приготовлены на фоне никеля, содержание которого 10 г/$дм^3$.

Таблица 5 — Серия градуировочных растворов В

№	Объем смешанного аналита $см^3$, стандартный раствор В (4.4.3)	Концентрация аналита, мг/$дм^3$	
		Co, Cu, Fe, Mn	Zn
1	0	0	0
2	5,0	2,5	0,25
3	10,0	5,0	0,5
4	20,0	10,0	1,0
5	30,0	15,0	1,5
6	40,0	20,0	2,0
7	50,0	25,0	2,5

8.3.2 Семь навесок по 2,00 г, взвешенных с точностью до 0,01 г, никеля металлического (4.1) помещают в стаканы вместимостью 400 см^3 и растворяют как указано в 8.1.2.

8.3.3 В семь мерных колб вместимостью 200 см^3, в каждую из которых предварительно помещены растворы никеля (7.3.2), добавляют из бюретки соответствующие объемы стандартного раствора В (4.4.3), приведенные в таблице 5. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

8.3.4 Нулевой раствор в серии, в который не добавлен стандартный раствор В, также служит раствором холостого опыта (8.2).

Примечание — Для удобства основной раствор с содержанием нитрата никеля 80 г/дм^3 можно приготовить следующим образом. Навеску 20 г никеля металлического (4.1) помещают в стакан вместимостью 800 см^3, добавляют достаточное количество воды, чтобы покрыть навеску и растворяют ее, добавляя небольшими порциями 120 см^3 азотной кислоты (4.2), с последующим фильтрованием через стекловату, промытую азотной кислотой (4.2), или через целлюлозный фильтр в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см^3. Аликвотную порцию (25,0 см^3) полученного раствора выпаривают и продолжают далее, как указано в 8.1.2 и 8.3.3.

8.4 Градуировка и определение

8.4.1 Спектрометрические измерения

8.4.1.1 При измерениях используют спектральные линии, приведенные в таблице 6.

Таблица 6 — Спектральные линии. Методика В

Элемент	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Длина волны, нм	241,2	327,4	252,3	403,1	213,9

8.4.1.2 Продолжают выполнение методики как описано в 7.4.1.3 и 7.4.1.4.

8.4.1.3 Далее продолжают выполнять операции по 7.4.1.5—7.4.1.10, используя серию градуировочных растворов В (8.3) вместо серии градуировочных растворов А (7.3).

8.4.2 Построение градуировочных графиков

Построение градуировочных графиков проводят в соответствии с 7.4.2.

9 Обработка результатов

9.1 Методика А

9.1.1 Определяют концентрацию аналита в анализируемом растворе из соответствующих градуировочных графиков (7.4.2) по показаниям спектрометра для каждого из трех измерений.

9.1.2 Содержание аналита выражают в % (масс.) по формуле

$$(g \cdot V)/m \cdot 10^{-4}, \quad (1)$$

где g — концентрация аналита, в мг/дм^3, найденная в анализируемом растворе;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески, г.

Примечание — Среднее значение результатов из трех показаний, рассчитанное по 9.1.2 принимают за единичный результат. По получаемым трем результатам можно судить о прецизионности атомно-абсорбционных измерений.

9.2 Методика В

9.2.1 Определяют концентрацию аналита в анализируемом растворе по соответствующим градуировочным кривым (8.4.2) и показаниям спектрометра для каждого из трех измерений.

9.2.2 Для операции в 8.1.1, содержание аналита выражают в % (масс.) по формуле

$$(g \cdot V)/m \cdot 2{,}5 \quad 10^{-4}, \quad (2)$$

где 2,5 — поправочный коэффициент, учитывающий разбавление.

9.2.3 При обработке результатов, полученных в 8.1.2 используют формулу (1).

9.3 Прецизионность

В настоящем стандарте приведены результаты, полученные по программе межлабораторного испытания, включающей 18 лабораторий из девяти стран. Были проанализированы 12 образцов, охваты-

вающие область применения метода. Из них девять образцов были приготовлены специально методом плавления и последующего гранулирования, один – методом химического осаждения и два образца представляли собой промышленные продукты.

Статистический отчет о межлабораторных испытаниях представлен в приложении В. Следует отметить, что данные о воспроизводимости включают ошибки, обусловленные неоднородностью образцов для испытаний, а также вследствие участия в эксперименте разных аналитиков, приборов и лабораторий, поэтому представленные данные были получены в условиях наибольшей изменчивости.

Для получения оптимальной повторяемости и воспроизводимости, атомно-абсорбционный спектрометр должен соответствовать эксплуатационным характеристикам, указанным в приложении А.

10 Мешающие влияния и меры предосторожности

10.1 При определении серебра необходимо соблюдать меры предосторожности, чтобы избежать загрязнения образца и градуировочных растворов хлорид-ионом.

10.2 Элементы, обычно присутствующие в никеле, не оказывают мешающего влияния на результаты атомно-абсорбционного анализа.

10.3 Полный диапазон содержаний определяемых элементов покрывается двумя сериями градуировочных растворов. Одну серию растворов готовят на фоне матрицы никеля (25 г/дм^3 Ni) для уровней концентраций аналитов до 0,01 % (масс.), для Zn до 0,005 % (масс.) и вторая серия растворов, приготовленных на матрице никеля (10 г/дм^3 Ni) для уровней концентраций аналитов в диапазоне [(от 0,01 до 0,25) % (масс.)] и для Zn [(от 0,005 до 0,025) % (масс.)].

10.4 Возможное влияние фона абсорбции устраняется применением матриц, близких по составу к анализируемому образцу, приготовленных из высокочистого никеля.

10.5 Чистота металлического никеля может быть проверена измерением специфической и не специфической абсорбции раствора матрицы.

11 Особые случаи

11.1 Высокое содержание меди и кобальта

Для образцов никеля, содержащих более 0,25 % (масс.), но менее 2 % (масс.) кобальта или меди, допускаются другие разбавления анализируемого раствора азотной кислотой (4.3). При этом содержание никеля в градуировочных и анализируемых растворах должно быть одинаковым.

11.2 Неоднородность образца

Если в лабораторном образце предполагается некоторая неоднородность или присутствуют относительно большие частицы никеля, то для приготовления конечного анализируемого раствора желательно брать увеличенную массу навески. В этом случае рекомендованная масса навески пробы 25 г после растворения переводится в конечный объем 1000 см^3. Количество азотной кислоты должно быть увеличено пропорционально увеличению навески. Можно использовать навески пробы даже с большей массой для приготовления более концентрированных анализируемых растворов никеля. Однако, полученный концентрированный раствор затем должен быть разбавлен так, чтобы получить концентрацию никеля в растворе 25 г/дм^3 для соответствия их градуировочным растворам.

12 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) результаты анализа;

c) количество независимых повторных определений;

d) любые необычные особенности, отмеченные в ходе анализа;

e) любая операция, не включенная в настоящий стандарт или рассматриваемая как необязательная.

Приложение А
(обязательное)

Проверка инструментальных параметров

Введение

Эксплуатационные характеристики атомно-абсорбционных спектрометров, производимых одним и тем же или разными изготовителями могут отличаться по своим инструментальным параметрам. Поэтому важно убедиться, что конкретный прибор соответствует определенным требованиям, установленным для рабочих характеристик прибора до его применения в качестве средства измерения в методиках настоящего международного стандарта.

А.1 Первоначальная настройка прибора

А.1.1 Настраивают атомно-абсорбционный спектрометр для работы с воздушно-ацетиленовым пламенем, используя однощелевую горелку (обычно, примерно, размером 10 см) для ламинарного потока газовой смеси через головку горелки в соответствии с инструкцией изготовителя.

А.1.2 В качестве источника излучения используют одноэлементные лампы с полым катодом, одноэлементные безэлектродные разрядные лампы или другие подходящие одноэлементные лампы для каждого определяемого элемента. Работу с источником излучения проводят в соответствии с рекомендациями производителя прибора.

Примечание — Использовать многоэлементные лампы, как правило, не рекомендуется, несмотря на то, что некоторые лампы с катодом из бинарных сплавов дают более стабильное излучение, чем одноэлементные лампы.

А.1.3 Включают горелку и распыляют воду до достижения температурного равновесия. В методике настоящего стандарта в качестве атомизатора используют пламя, обедненное горючим.

А.1.4 Распыляют градуировочный раствор со средним содержанием определяемого элемента в диапазоне используемой серии градуировочных растворов, добиваясь настройкой параметров оптимального значения абсорбции. Устанавливают длины волн, ширину щели или полосу пропускания по рекомендациям завода-изготовителя для каждого определяемого элемента. При необходимости используют расширение шкалы.

А.1.5 Промывают систему горелки распылением азотной кислоты разбавленной 1 · 19 (4.3), приводят показания прибора к нулю и продолжают проверку инструментальных параметров как указано в А.2.2—А.2.4.

Примечание — Следует избегать распыления растворов с высокой концентрацией солей в течение длительного периода времени без промывания. В противном случае возможно засорение горелки.

А.2 Проверка инструментальных параметров

А.2.1 Растворы для проверки инструментальных параметров

Градуировочный график строится с использованием семи градуировочных растворов, включая нулевой раствор. Для проверки инструментальной характеристики выбирают две пары градуировочных растворов, покрывающих нижнюю и верхнюю части градуировочного графика таким образом, чтобы интервал между двумя градуировочными растворами с наибольшей концентрацией равнялся интервалу между раствором сравнения и градуировочным раствором с самой низкой концентрацией, т.е. используют растворы 1, 3, 6 и 7, приведенные в таблице 2 или 5.

А.2.2 Считывание показаний прибора

А.2.2.1 Распыляют два градуировочных раствора с наибольшей концентрацией определяемого элемента, регистрируют показания прибора и рассчитывают разность между полученными значениями.

А.2.2.2 Делят разность в показаниях двух градуировочных растворов на 20. Удобочитаемость показаний прибора для двух градуировочных растворов является приемлемой, если полученный результат оказывается не менее наименьшего интервала, который может быть прочитан или оценен при снятии показаний прибора.

А.2.3 Линейность аналитического сигнала прибора

А.2.3.1 Последовательно распыляют нулевой раствор и градуировочный с низкой концентрацией определяемого элемента (А.2.1). Регистрируют показания и рассчитывают разность.

А.2.3.2 Делят разность в показаниях двух градуировочных растворов с высокой концентрацией определяемого элемента, полученную как в А.2.2.1, на разность между показаниями для нулевого раствора и градуировочного раствора с низкой концентрацией.

А.2.3.3 Линейность аналитического сигнала является приемлемой, если полученное отношение будет равно 0,70 или более.

А.2.3.4 Если отношение будет менее 0,70, следует продолжить настройку прибора, чтобы получить приемлемые результаты. В противном случае область применения методики будет уменьшена за счет сокращения концентрационного диапазона в верхней части градуировочного графика.

А.2.4 Кратковременная стабильность

А.2.4.1 Распыляют азотную кислоту (4.3) и устанавливают показания прибора на ноль.

А.2.4.2 Распыляют наиболее концентрированный градуировочный раствор и регистрируют показание.

А.2.4.3 Распыляют азотную кислоту (4.3).

Примечание — Показание прибора должно возвратиться к нулевому значению.

А.2.4.4 Повторяют измерение градуировочного раствора с наибольшей концентрацией шесть раз, промывая систему азотной кислотой (4.3) между распылениями градуировочного раствора, при этом, не изменяя никакие другие параметры прибора.

А.2.4.5 Разброс показаний *VA* при измерениях величины абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора, выраженный в процентах, рассчитывают по формуле

$$VA = [(A_h - A_1) \cdot 0{,}40/A_{ср}] \cdot 100, \qquad (A.1)$$

где $A_{ср}$ — среднее значение показаний прибора для градуировочного раствора с наиболее высокой концентрацией, рассчитанное из шести показаний;

A_h — самое высокое значение абсорбции из шести показаний;

A_1 — самое низкое значение абсорбции из шести показаний.

Примечание — $(A_h - A_1) \cdot 0{,}40$ — оценка стандартного отклонения.

А.2.4.6 Прибор соответствует требованиям к минимальной стабильности, если значение *VA* будет менее 1,5 %.

Примечание — Это испытание можно дополнительно применить к другим точкам на градуировочном графике. Оно также может быть использовано для оценки минимальной стабильности нулевого значения показаний прибора.

Приложение В
(справочное)

Статистический отчет о межлабораторных испытаниях

Введение

В настоящий стандарт включены результаты, полученные по программе межлабораторных испытаний, проведенных в 18 лабораториях девяти стран. Двенадцать образцов никеля металлического были проанализированы во всей области применения методики настоящего стандарта. Из них 10 были специально приготовлены в качестве материалов для исследований, содержащих полный набор содержаний примесей, регламентированных стандартом, так как не производились промышленным способом. Программа испытаний была предназначена для определения внутри- и межлабораторной воспроизводимости по методам, принятым в ИСО 5725.

В.1 Нормативные ссылки

ИСО 3534 Статистика. Словарь и символы

ИСО 5725 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.

В.2 Определения

В этом приложении определения, принятые в ИСО 3534 имеют следующие изменения. Термин «повторяемость» должен быть заменен на «внутрилабораторная прецизионность», вследствии того обстоятельства, что испытания проводились не в условиях повторяемости. Менялись специалисты и/или приборы в пределах каждой лаборатории. Понятие «внутрилабораторная прецизионность» учитывает погрешности, возникающие при проведении испытаний в условиях повторяемости, а также влияния на результаты испытаний факторов, возникающих вследствие замены оператора или прибора, изменения времени проведения испытаний, реактивов и т. д.

В.3 План программы испытаний

В.3.1 Программа испытаний была разработана так, чтобы учесть при проведении испытаний в одной лаборатории отклонения, вызванные сменой оператора, и/или атомно-абсорбционного спектрометра, в то время как испытуемый раствор оставался одним и тем же. Были проанализированы по две навески от каждого образца одним и тем же аналитиком на двух разных приборах или двумя аналитиками на одном и том же приборе.

В.3.2 Образцы для испытаний выбирались таким образом, чтобы можно было определить нижнюю границу концентрационной области, определяемой данным методом.

В.4 Образцы для испытаний

В.4.1 Девять образцов для испытаний были специально приготовлены плавлением высокочистого никеля с добавлением микроколичеств элементов и последующим гранулированием плава при распылении его в воду. Условия были выбраны такие, чтобы получить частицы материала, подобные тонкой стружке, получаемой в результате сверления или фрезерования металла.

В.4.2 Фракции с различными размерами частиц в каждом из девяти образцов были проверены на однородность. К сожалению, в шести из них (серии Р) медь была распределена неравномерно. Фракция, полученная в результате просеивания образцов на ситах Тайлера в пределах размеров частиц минус 28 плюс 65 (минус 0,6 мм плюс 0,21 мм), была отобрана в качестве однородной от каждого образца для последующих испытаний. Фракция, полученная просеиванием материала на ситах Тайлера, в пределах минус 14 плюс 48 (минус 1,2 мм плюс 0,3 мм) была взята от других трех специально приготовленных образцов (серии J), охватывающих области в верхней части диапазона концентраций.

В.4.3 Один образец был приготовлен способом химического осаждения для определения самых высоких уровней содержания кобальта и меди.

В.4.4 Остальные два образца для испытаний представляли собой промышленный порошок никеля и фрезерной стружки, полученной из литой заготовки никеля. Промышленный высокочистый порошок никеля был предоставлен каждой лаборатории для приготовления стандартных растворов.

В.5 Статистические методы

В.5.1 Компьютерная программа

Для статистического анализа данных была использована компьютерная программа, согласующаяся с требованиями ИСО 5725. Программа позволяла вычислять среднее значение результата, внутри- и межлабораторные стандартные отклонения и соответствующие пределы воспроизводимости. Различные статистические испытания были выполнены для исключения аномальных результатов анализа (выбросов), которые были исключены из результатов для расчета метрологических характеристик.

В.5.2 Статистические испытания для исключения выбросов

Для обработки данных, полученных независимо с уровнем доверительной вероятности 95 %, были использованы критерии Кохрана и Диксона в соответствии с ИСО 5725. Принцип критерия Кохрана состоит в том, что совокупность результатов представляет собой выброс, если отношение выборочной дисперсии результатов одного аналитика или внутрилабораторной дисперсии по отношению к сумме других дисперсий превышает табличное

значение критерия Кохрана. По критерию Диксона определяют, находится ли среднее значение результатов аналитика или лаборатории слишком далеко от средних значений результатов других лабораторий.

В.5.3 Расчет дисперсий и пределов воспроизводимости

Пары результатов каждого из двух аналитиков (или полученных на двух приборах) из каждой лаборатории, завершающих программу испытаний, были обработаны в соответствии с ИСО 5725 и в результате получены значения внутрилабораторной и межлабораторной дисперсии. Были рассчитаны соответствующие пределы внутри- и межлабораторной воспроизводимости. Таким образом, получена следующая информация:

s^2_w — внутрилабораторная дисперсия;

s^2_b — межлабораторная дисперсия;

R_w — предел внутрилабораторной воспроизводимости (учитывающий изменение аналитика или прибора);

$R_w = 2{,}83\sqrt{s^2_w}$;

R — предел межлабораторной воспроизводимости;

$R = 2{,}83\sqrt{s^2_w + s^2_b}$.

В.6 Результаты статистического анализа

В.6.1 Результаты статистической обработки данных для каждого элемента, покрывающие область применения настоящего международного стандарта, приведены в таблице А.1 для методики А и в таблице А.2 для методики В.

В.6.2 При оценке этих результатов следует иметь в виду, что образцы для испытаний были приготовлены в лаборатории и могут быть не такими однородными, как приготовленные промышленным способом. Кроме того, способ градуировки был модифицирован как результат программы испытаний так, что для каждой серии измерений была использована отдельная градуировочная кривая. Предполагалось, что это улучшит соответствие между отдельными результатами.

В.6.3 Результаты, полученные для элементов, не входящих в область применения стандарта, даны для информации. Также некоторые лаборатории не выполнили в полном объеме программу испытаний на всех образцах, что привело к ограничению количества данных, которые могли бы быть использованы при статистической обработке результатов.

Таблица А.1 — Результаты статистического анализа. Методика А

Образец	Номер лаборатории	Количество принятых результатов, %	Найдено, г/т	s_w [3]	s_b [4]	R_w [5]	R [6]
Серебро (Ag)							
P45	10	100	4,3	0,12	0,42	0,3	1,2
P44	15	80	7,7	0,17	0,18	0,5	0,7
P46	16	94	9,5	0,41	0,31	1,16	1,5
P41	12	83	19,1	0,30	0,53	0,8	1,7
J63	4	100	23,2	0,37	0,69	1,0	2,2
P43	12	92	28,3	0,59	0,49	1,7	2,2
J61	16	75	97,0	0,89	4,94	2,5	14,2
Висмут (Bi)							
P45 [1]	9	89	8,6	1,15	0,81	3,2	4,0
P46 [1]	10	100	9,9	1,20	2,49	3,4	7,8
P44	10	90	13,3	0,95	2,52	2,7	7,6
P41	10	80	17,1	0,98	1,35	2,8	4,7
P43	10	90	24,5	1,09	1,34	3,1	4,9
J61	11	91	103,7	1,55	1,29	4,4	5,7
Кадмий (Cd)							
P46	11	100	1,9	0,10	0,27	0,3	0,8
J63	4	75	2,5	0,06	0,30	0,2	0,9
J61	15	93	13,5	0,26	0,85	0,7	2,5
S65	12	100	22,5	0,23	0,87	0,7	2,5
Кобальт (Co)							
P46 [1]	15	87	3,2	0,16	1,Ю	0,5	3,1
P45 [1]	11	82	5,5	0,62	0,39	1,8	2,1
P43	12	83	10,5	0,26	0,52	0,7	1,6
P44	15	87	15,5	0,26	1,37	0,7	4,0
P41	12	83	18,5	0,38	0,34	1,1	1,4
J62	16	81	50,8	0,80	0,71	2,3	3,0
J61	13	100	100,2	1,34	1,64	3,8	6,0

Окончание таблицы А.1

Образец	Номер лаборатории	Количество принятых результатов, %	Найдено, г/т	s_w [3]	s_b [4]	R_w [5]	R [6]
Медь (Cu)[2]							
S65	12	100	7,9	0,41	0,65	1,2	2,2
J62	16	100	51,7	0,32	0,82	0,9	2,5
J61	15	87	100,6	0,32	1,40	0,9	4,1
Железо (Fe)							
P46	15	80	24,1	0,70	1,94	2,0	5,9
P45	11	72	29,8	1,16	1,78	3,3	6,0
P44	14	78	31,1	0,45	2,01	1,3	5,8
P41	12	83	43,7	0,64	3,57	1,8	10,3
S65	11	82	47,4	0,91	1,82	2,6	5,8
Марганец (Mn)							
P44[1]	13	85	3,3	0,14	0,39	0,4	1,2
P41	11	82	5,4	0,12	0,69	0,3	2,0
P46	16	94	7,0	0,16	0,69	0,5	2,0
P45	11	100	10,7	0,30	0,63	0,8	2,0
P43	11	91	20,0	0,18	0,47	0,5	1,4
J62	16	100	53,6	0,45	1,21	1,3	3,7
J61	12	92	102,8	0,97	1,57	2,7	5,2
Свинец (Pb)							
P45[1]	10	100	3,9	0,64	0,68	1,8	2,7
H79	6	83	7,8	0,12	0,58	0,3	1,7
P46	12	92	9,0	1,07	0,67	3,0	3,6
P41	11	100	20,2	1,13	1,25	3,2	4,8
Свинец (Pb)							
P44	12	92	25,2	0,84	0,35	2,4	2,6
J62	14	93	35,0	0,38	1,38	1,1	4,1
J63	4	100	36,5	0,61	0,00	1,7	1,7
J61	14	79	77,7	0,69	1,47	2,0	4,6
Цинк (Zn)							
H79	6	100	2,9	0,14	0,52	0,4	1,5
P44	10	80	4,1	0,15	0,69	0,4	2,0
P41	11	91	5,0	0,25	0,52	0,7	1,6
P46	13	100	6,2	0,27	0,24	0,8	1,0
S65	12	83	10,1	0,33	0,52	0,9	1,7
P43	12	100	11,7	0,33	0,93	0,9	2,4
P45	10	100	12,8	0,81	1,16	2,3	4,0
J62	13	100	26,9	0,51	0,67	1,4	2,4

[1] Нижняя граница диапазон содержаний включена только для информации.
[2] Результаты определения Cu в сериях для P не приведены, т. к. эти образцы не однородны по меди.
[3] s_w — внутрилабораторное стандартное отклонение.
[4] s_b — межлабораторное стандартное отклонение.
[5] R_w — внутрилабораторная воспроизводимость.
[6] R — межлабораторная воспроизводимость.

Таблица А.2 — Результаты статистического анализа. Методика В

Образец	Номер лаборатории	Количество принятых результатов, %	Найдено, г/т	s_w [2]	s_b [3]	R_w [4]	R [5]
Кобальт (Co)							
J61	11	100	0,010	0,0004	0,0005	0,0012	0,0017
H79	14	86	0,106	0,0010	0,0025	0,0027	0,0076
S65	6	83	0,076	0,0017	0,0013	0,0047	0,0060
C1A	12[1]	100	1,64	0,026	0,031	0,0074	0,11

Окончание таблицы А.2

Образец	Номер лаборатории	Количество принятых результатов, %	Найдено, г/т	s_w [2]	s_b [3]	R_w [4]	R [5]
Медь (Cu)							
J61	12	92	0,010	0,0002	0,0005	0,0006	0,0014
H79	14	86	0,113	0,0003	0,0031	0,0008	0,0089
C1A	12	100	0,467	0,0057	0,0190	0,016	0,056
Железо (Fe)							
J61	14	86	0,012	0,0004	0,0012	0,0013	0,0036
H79	15	73	0,137	0,0008	0,0035	0,0024	0,010
Марганец (Mn)							
J61	12	83	0,010	0,0002	0,0005	0,0005	0,0015
H79	12	67	0,164	0,0006	0,0046	0,0016	0,013
Цинк (Zn)							
J62	11	82	0,0026	0,0001	0,0001	0,0002	0,0004
J61	15	87	0,0068	0,0001	0,0003	0,0004	0,0009

[1] Верхняя граница диапазона включена только для информации.
[2] s_w — внутрилабораторное стандартное отклонение.
[3] s_b — межлабораторное стандартное отклонение.
[4] R_w — внутрилабораторная воспроизводимость.
[5] R — межлабораторная воспроизводимость.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ИСО 385/1:1984	MOD	ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) «Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования»
ИСО 648:1977	MOD	ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой»
ИСО 1042:1998	—	*
ИСО 5725-1:1994	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения»
ИСО 5725-2:1994	IDT	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	IDT	ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений»

* 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.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

УДК 669.14:620.2:006.354 ОКС 77.120.40 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: никель; содержание серебра, висмута, кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца и цинка; спектрометрический метод; атомная абсорбция

Редактор *А.А. Лиске*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 25.05.2015. Подписано в печать 11.08.2015. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л 1,80. Тираж 32 экз. Зак. 2724

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru