ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 7523— 2016

НИКЕЛЬ

Определения содержания серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия. Спектрометрический метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией

(ISO 7523:1985, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральным научно-исследовательским институтом черной металлургии им. И.П. Бардина» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии 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 3 марта 2016 г. № 114-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 7523:1985 «Никель. Определение содержания серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия. Спектрометрический метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией» (ISO 7523:1985 «Nickel — Determination of silver, bismuth, cadmium, lead, antimony, selenium, tin, tellurium and thallium contents — Electrothermal atomic absorption spectrometric method», IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные 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, 2016

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 . . . 2
4 Реактивы . . . 2
5 Аппаратура . . . 3
6 Пробоотбор и образцы для анализа . . . 4
7 Проведение анализа . . . 4
8 Обработка результатов . . . 6
9 Возможные помехи и способы их предотвращения . . . 7
10 Неоднородность образца . . . 7
11 Отчет об испытаниях . . . 7
Приложение А (обязательное) Альтернативный метод приготовления и очистки раствора нитрата никеля для атомно-абсорбционного анализа с ЭТА . . . 8
Приложение В (справочное) Статистический отчет о межлабораторных испытаниях . . . 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам . . . 11

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НИКЕЛЬ

Определения содержания серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия. Спектрометрический метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией

Nickel. Determination of silver, arsenic, bismuth, cadmium, lead, antimony, selenium, tin, tellurium and thallium contents. Electrothermal atomic absorption spectrometric method

Дата введения — 2016—11—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией спектрометрический (ААС ЭТА) метод определения содержания серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия в высокочистом, рафинированном, ковком и литом никеле, в диапазонах, представленных в таблице 1. Метод применим для независимого определения любого (одного или большего количества элементов из перечисленных) без определения всех элементов, присутствующих в стандартных растворах.

Таблица 1 — Диапазоны содержаний определяемых элементов

Элемент	Диапазоны содержаний*, (мкг/г)**
Ag — серебро	От 0,1 до 10
As — мышьяк	От 1 до 20
Bi — висмут	От 0,5 до 15
Cd — кадмий	От 0,1 до 2
Pb — свинец	От 0,1 до 10
Sb — сурьма	От 1 до 10
Se — селен	От 1 до 10
Sn — олово	От 1 до 5
Te — теллур	От 0,2 до 10
Tl — таллий	От 0,5 до 10

* Другие диапазоны содержания примесей приведены в стандарте ИСО 6283.
** 1 мкг/г = 1 г/т.

Примечание — О возможных влияниях и предостережениях, см. раздел 9.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ISO 648, Laboratory glassware — One-mark pipettes (Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой)

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

Издание официальное

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

3 Сущность метода

Настоящий метод основан на растворении навески исследуемой пробы в азотной кислоте, разбавлении раствора до нужного объема и введении определенного объема раствора в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра, с последующим измерением значения абсорбции резонансного излучения, испускаемого лампой с полым катодом, свободными атомами каждого элемента.

Полученное значение абсорбции сравнивают со значениями абсорбции градуировочных растворов определяемого элемента, приготовленных на фоне подобранной матрицы никеля. Абсорбцию измеряют с использованием корректора фона.

4 Реактивы

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

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

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

Примечание — При необходимости, если получают высокое значение холостого опыта, азотную кислоту очищают дополнительной перегонкой.

4.2 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.

4.3 Смешанный аналит из стандартных растворов

4.3.1 Основные стандартные растворы аналита, соответствующие содержанию 1 г/дм^3 Ag, As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl

Раствор готовят индивидуально для каждого металла.

4.3.1.1 Навеску 0,100 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г, каждого из высокочистых металлов [не менее 99,9 % (масс.)] — серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, селена и теллура помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 10 см^3 азотной кислоты разбавленной 1:1. Нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят до полного удаления оксидов азота, охлаждают и количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую 10 см^3 азотной кислоты разбавленной 1:1. Доводят до метки водой и перемешивают.

Растворы хранят в стеклянных сосудах.

4.3.1.2 Сурьма

Точную навеску, 0,274 г, антимонилтартрата калия полуводного [$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$] помещают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см^3, растворяют в воде, доводят до метки водой и перемешивают. Этот раствор готовят перед употреблением, т. к. в заранее приготовленных растворах образуется плесень. Более разбавленные подкисленные растворы стабильны.

4.3.1.3 Таллий

Точную навеску, 0,112 г, оксида таллия (III), Tl_2O_3, помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 10 см^3 горячей азотной кислоты (4.1). Раствор переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают, хранят в стеклянном сосуде.

4.3.1.4 Олово

Навеску 0,250 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, высокочистого [не менее 99,9 % (масс.)] олова металлического помещают в пластиковый стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 7,5 см^3 смеси приготовленной в равных объемных частях из 48 % (масс.) фтористоводородной кислоты ($\rho_{20} \approx 1{,}13$ г/см^3), азотной кислоты (4.1) и воды. Нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят до полного удаления оксидов азота, охлаждают раствор и количественно переносят его в пластиковую мерную колбу вместимостью 250 см^3. Доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

4.3.2 Смешанный аналит, стандартный раствор А, содержащий по 1,0 мг/дм³ As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl

4.3.2.1 Пипеткой отбирают по 10 см³ каждый из основных стандартных растворов (4.3.1.1) содержащих 1,000 г/дм³ As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см³, содержащую 100 см³ азотной кислоты разбавленной 1:1. Доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянном сосуде (5.6).

4.3.2.2 Отбирают пипеткой 10 см³ раствора (4.3.2.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см³, содержащую 10 см³ азотной кислоты разбавленной 1:1. Доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянном сосуде (5.6).

4.3.3 Смешанный аналит, стандартный раствор В, содержащий 0,1 мг/дм³ Ag и Cd

4.3.3.1 Пипеткой отбирают 10 см³ стандартного раствора (4.3.1.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см³, содержащую 100 см³ азотной кислоты разбавленной 1:1. Доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянном сосуде (5.6).

4.3.3.2 Пипеткой отбирают 10 см³ стандартного раствора (4.3.3.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 см³, содержащую 100 см³ азотной кислоты разбавленной 1:1. Доводят до метки водой и перемешивают.

Этот раствор не стабилен и его следует готовить непосредственно перед использованием.

4.4 Никеля нитрат, основной стандартный раствор, 40 г/дм³ никеля

4.4.1 Навеску, 4,00 г, высокочистого никеля металлического (содержащего менее 5 г/т железа и менее 1 г/т серебра, мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, селена, олова, теллура и таллия), взвешенную с точностью до 0,0001 г, помещают в стакан вместимостью 400 см³. Добавляют 50 см³ воды и 28 см³ азотной кислоты (4.1), отставляют, не перемешивая содержимое стакана до тех пор, пока большая часть металла не растворится, поскольку реакция протекает весьма бурно. Нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят до полного удаления оксидов азота и охлаждают.

4.4.2 Фильтруют раствор через плотную фильтровальную бумагу, предварительно промытую азотной кислотой разбавленной 1:1. Фильтрат повторно пропускают через фильтр для сбора мелких частиц углерода, которые обычно попадают в первый фильтрат. Второй фильтрат собирают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см³, фильтр промывают водой. Доводят водой до метки и перемешивают раствор. Раствор содержит, приблизительно, 0,8 моль/дм³ свободной HNO_3 [5 % объемн.].

Примечание — Подробности, касающиеся альтернативного способа приготовления и очистки раствора, см. в приложении А.

5 Аппаратура

Используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр с ЭТА

5.1.1 Атомно-абсорбционный спектрометр, используемый в этом методе, должен быть снабжен корректором фона и высокоскоростным самописцем или компьютерным считывающим устройством.

5.1.2 Спектрометр должен быть приспособлен к применению одноэлементных ламп с полым катодом или безэлектродных разрядных ламп, работающих при токах, рекомендованных производителем ламп и приборов.

5.2 Бюретки объемом 5 и 10 см³, градуированные, с ценой деления 0,01 см³ в соответствии с ИСО 385.1, класс А.

5.3 Пипетки объемом 10 и 25 см³, в соответствии с ИСО 648, класс А.

5.4 Колбы мерные вместимостью (10, 100, 200, 250 и 1000) см³, в соответствии с ИСО 1042, класс А.

5.5 Микропипетки объемом от 5 до 25 мкл

5.6 Стеклянные сосуды для хранения растворов.

Стеклянные сосуды для хранения стандартных растворов смешанного аналита должны быть тщательно очищены, выдержкой в течение нескольких дней с азотной кислотой (4.2) и затем тщательно промыты водой.

6 Пробоотбор и образцы для анализа

6.1 Пробоотбор и приготовление лабораторной пробы должны быть проведены 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 необходимом для выполнения анализа.

6.3 Если при фрезеровании или сверлении лабораторная проба загрязняется маслом или смазкой, 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

7.1 Приготовление анализируемого раствора

Навеску аналитической пробы, отобранную в интервале от 0,9 до 1,1 г с точностью до 0,01 г, помещают в чистый стакан вместимостью 100 см^3. Добавляют 30 см^3 воды, 12 см^3 азотной кислоты (4.1) пережидают бурную реакцию. Затем нагревают до полного растворения навески, осторожно кипятят для удаления оксидов азота, затем охлаждают раствор и количественно переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Примечание — Время жизни графитовых трубок можно увеличить, используя для растворения навески не 12 см^3, а 5 см^3 азотной кислоты.

7.2 Холостой опыт

В качестве холостого опыта служит нулевой раствор в серии градуировочных растворов (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 те же количества высокочистого никеля металлического. Этот раствор холостого опыта сравнивают с нулевым раствором и, если необходимо, вводят необходимую поправку.

7.3 Приготовление градуировочных растворов

7.3.1 Серия растворов А

7.3.1.1 Эта серия растворов соответствует содержанию (0; 0,005; 0,010; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15; 0,25 и 0,30) мг/дм^3 каждого из элементов: As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te и Tl (таблица 2) и используется на уровнях аналита в продукте от 0,5 до 30,0 г/тонну. Все растворы приготовлены на фоне матрицы никеля с содержанием никеля 10 г/дм^3.

Таблица 2 — Серия градуировочных растворов А

Объем смешанного анапита, см^3, Стандартный раствор А (4.3.2)	Концентрация аналита, мг/дм^3 As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl
0	0 (нулевой раствор)
0,05	0,005
0,1	0,010
0,2	0,02
0,5	0,05
0,7	0,07
1,0	0,1
1,5	0,15
2,0	0,20
2,5	0,25
3,0	0,30

7.3.1.2 В 11 мерных колб с одной меткой вместимостью 10 см^3 из бюретки вносят по 2,50 см^3 основного раствора нитрата никеля (4.4). Затем в колбы добавляют из бюретки соответствующие объемы смешанного аналита (0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0) см^3, стандартного раство-

ра А (4.4.2), представленные в таблице 2. Доводят до метки азотной кислотой (4.2) разбавленной (1:19) и перемешивают.

7.3.2 Серия растворов В

7.3.2.1 Эта серия растворов соответствует содержанию (0; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,005; 0,010; 0,02; и 0,05) мг/дм^3 каждого из элементов: Ag и Cd (таблица 3) и используется на уровнях содержания аналита в пробах (от 0,01 до 5,0) г/тонну. Все растворы приготовлены на фоне матрицы никеля с содержанием никеля 10 г/дм^3.

Таблица 3 — Серия градуировочных растворов В

Объем смешанного аналита, см^3. Стандартный раствор А (4.3.2)	Концентрация аналита, мг/дм^3 Ag, Cd
0	0
0,05	0,0005
0,1	0,001
0,2	0,002
0,5	0,005
1,0	0,010
2,0	0,02
5,0	0,05

7.3.2.2 В восемь мерных колб с одной меткой вместимостью 10 см^3, из бюретки, вносят по 2,50 см^3 основного раствора нитрата никеля (4.4). Затем в колбы добавляют из бюретки соответствующие объемы смешанного аналита (0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0) см^3 стандартного раствора В (4.3.3), представленные в таблице 3. Доводят до метки азотной кислотой (4.2) разбавленной (1:19) и перемешивают.

7.4 Градуировка и определение

7.4.1 Спектрометрическое измерение

7.4.1.1 При измерениях должны быть использованы спектральные линии, приведенные в таблице 4.

Таблица 4 — Спектральные линии

Элемент	Ag	As	Bi[1)]	Cd	Pb
Длина волны, (нм)	328,1	193,7	223,1	228,8	283,3
Элемент	Sb	Se	Sn	Te	Tl
Длина волны, (нм)	217,6	196,0	286,3	214,3	276,8
[1)] Альтернативная линия для висмута — 306,8 нм.					

7.4.1.2 Установка требуемых инструментальных параметров и регулировка электротермического атомизатора должны быть произведены в соответствии с инструкциями производителей. Необходимо использование корректора фона.

Примечание — Оптимальная настройка рабочих параметров варьируется для разных приборов. Может быть использована шкала расширения для получения необходимой четкости считывания показаний прибора. При анализе никеля предпочтительной температурой атомизации является температурный интервал от 2600 °С до 2700 °С.

7.4.1.3 Устанавливают оптимальные параметры электротермического атомизатора исходя из конкретного типа атомизатора и объема анализируемого раствора от 5 до 25 мкл, учитывая рекомендации производителя или в соответствии с обычной лабораторной практикой.

7.4.1.4 Желательно, чтобы температура анализируемого раствора (7.1) и градуировочных растворов (7.3) не отличалась более чем на 1 °С.

7.4.1.5 Устанавливают прибор на нулевое показание и базовую линию на самописце.

7.4.1.6 Проверяют стабильность нулевого показания прибора и отсутствие спектральных помех в системе атомизации, включая предварительную программу прожигания графитового атомизатора без введения раствора (холостой прожиг). Операцию повторяют для проверки стабильности базовой линии.

7.4.1.7 Вводят в графитовую кювету, предварительно установленный объем от 5 до 25 мкл для каждого из анализируемых растворов (7.1), содержащих определяемый элемент. Проводят программу атомизации и регистрируют величину аналитического сигнала. Группируют анализируемые растворы по три или четыре раствора с близкими содержаниями определяемого элемента и проводят измерение абсорбции, начиная с растворов с наименьшим содержанием.

7.4.1.8 Подбирают подходящие градуировочные растворы (7.3), перекрывающие диапазон содержания определяемого элемента в анализируемых растворах.

7.4.1.9 Вводят в атомизатор градуировочный и анализируемый растворы в порядке увеличения аналитического сигнала. Каждый раствор измеряют по три раза и если воспроизведение сигнала хорошее, рассчитывают среднее значение показаний. Проверяют показания прибора на «эффект памяти» по программе холостого прожига, особенно если предыдущее измерение было с высоким содержанием аналита. Если необходимо, заново устанавливают базовую линию.

7.4.1.10 Оценивают содержание аналита в каждой группе анализируемых растворов, основываясь на применении (положений) стандарта, как указано в 7.4.2.

7.4.2 Построение градуировочных графиков

7.4.2.1 Рассчитывают среднее значение из трех показаний прибора для каждого градуировочного раствора.

7.4.2.2 Наносят на график среднее значение показания прибора относительно концентрации аналита в градуировочных растворах для каждого градуировочного раствора. Если высокочистый никель, используемый для приготовления градуировочного раствора, окажется загрязненным определяемыми элементами, следует применить графические или компьютерные методы в расчетах. Более того, основной раствор нитрата никеля можно очистить при помощи экстракции (см. приложение А).

Примечание — В этом методе любые случаи не специфической абсорбции и рассеяния света компенсируются подбором подобной матрицы в градуировочных и анализируемых растворах, а также использованием корректора фона. К тому же, поскольку и в градуировочных, и в анализируемых растворах содержится одинаковое количество азотной кислоты, то результаты холостого опыта тоже наносятся на градуировочный график. Таким образом, градуировочный график может не проходить через начало координат.

8 Обработка результатов

8.1 Вычисление

8.1.1 Определяют концентрацию аналита в анализируемом растворе из соответствующих градуировочных графиков (7.4.2) по среднему значению абсорбции, рассчитанному из трех показаний спектрометра.

8.1.2 Содержание аналита, выраженное в г/тонну, определяют по следующей формуле:

$$\frac{\rho V}{m}, \qquad (1)$$

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

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески, г.

8.2 Прецизионность

В настоящем стандарте приведены результаты, полученные по программе межлабораторного испытания, включающей 11 лабораторий из 6 стран. Были проанализированы шесть образцов, охватывающие область применения метода. Из них четыре образца были приготовлены специально методом плавления и последующего гранулирования, два образца представляли собой промышленные продукты.

Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии с положениями стандарта ИСО 5725.

Статистический отчет о межлабораторных испытаниях представлен в приложении В. Следует отметить, что данные о воспроизводимости, включают ошибки, обусловленные неоднородностью образцов, представленных для испытаний.

9 Возможные помехи и способы их предотвращения

9.1 При определении серебра и олова следует избегать загрязнения пробы и градуировочных растворов ионами хлоридов.

9.2 Элементы, которые обычно присутствуют в никеле металлическом, не оказывают мешающего влияния на анализы, выполняемые атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.

9.3 Возможные фоновые помехи устраняются применением корректора фона и подбором состава матрицы для стандартных растворов, приготовленных на основе высокочистого никеля.

9.4 Нижний предел определения элементов зависит от уровня примесей каждого из элементов в высокочистом никеле, используемом в качестве основы для приготовления стандартных растворов.

9.5 Высокая чувствительность атомно-абсорбционного метода с электротермической атомизацией, предъявляет высокие требования к чистоте всей стеклянной посуды, а также принятия необходимых мер предосторожности, для исключения загрязнения проб, стандартных и градуировочных растворов посторонними материалами и пылью из лабораторной атмосферы.

10 Неоднородность образца

Если возникает сомнение в однородности лабораторной пробы, или если кусочки в пробе относительно большие, то желательно использовать большие навески для приготовления анализируемого раствора. При таких обстоятельствах рекомендуется отбирать 10 г навески для конечного объема 1000 $см^3$. Количество азотной кислоты следует увеличивать пропорционально. Можно использовать даже большие навески для приготовления более концентрированного анализируемого раствора никеля. Однако он должен быть разбавлен, чтобы содержание никеля в анализируемом растворе не превышало 10 $г/дм^3$ для соответствия градуировочным растворам.

11 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) любую операцию, не включенную в настоящий стандарт или рассматриваемую как необязательную.

Приложение А
(обязательное)

Альтернативный метод приготовления и очистки раствора нитрата никеля для атомно-абсорбционного анализа с ЭТА

Исключительно высокая чувствительность ААС ЭТА метода предъявляет очень высокие требования к чистоте всех используемых реактивов. Количество операций, выполняемых при приготовлении раствора пробы, необходимо свести к минимуму, чтобы избежать возможного загрязнения раствора из внешних источников. Растворение навески в кислоте и прямой анализ этого раствора относительно стандартных растворов, содержащих подходящую матрицу, является наиболее простым и надежным способом. От чистоты выбранной матрицы и используемой кислоты зависят пределы обнаружения индивидуальных аналитов в пробе. Поэтому желательно иметь простые способы очистки реактивов, которые не имеют достаточную степень чистоты. Азотную кислоту можно очистить перегонкой в аппарате, состоящем только из стеклянных деталей. Экстракцией можно удалить из нитрата никеля, до очень низких уровней, висмут, медь и свинец.

А.1 Сущность способа экстракции

Краткая экстракция раствора никеля [100 г/дм^3 никеля в 5 % (объемн.) азотной кислоте с раствором дибензилдитиокарбамата цинка] в четыреххлористый углерод. Если необходимо экстракцию повторяют.

Экстракция с дитиокарбаматом служит для удаления висмута, меди и свинца из раствора нитрата никеля. Свинец наиболее часто встречающаяся примесь, которая вымывается из фильтровальной бумаги во время фильтрования основного раствора. Экстракционный реагент и раствор никеля выдерживают одновременно минимальное время, т. к. активность дитиокарбаматов снижается при использовании цинковой соли и в тоже время двухфазная система требует очень короткого контакта при экстракции. Очищенный основной раствор никеля не пригоден для работы, включающей определение цинка.

А.2 Реактивы

А.2.1 Цинк дибензилдитиокарбамат ($C_{30}H_{28}N_2S_4Zn$), раствор, 0,50 г/дм^3

Растворяют 100 мг соли в 200 см^3 четыреххлористого углерода. Используют свежеприготовленный раствор.

Примечание — При работе с четыреххлористым углеродом экстракцию проводят в термостойком вытяжном шкафу.

А.2.2 Азотная кислота (HNO_3), $\rho_{20} \approx 1{,}41$ г/см^3, разбавленная 1:19.

А.2.3 Никеля нитрат, раствор, 100 г/дм^3.

Растворяют 495 г нитрата никеля шестиводного [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] в азотной кислоте (А.2.2) и разбавляют до 1000 см^3 кислотой.

А.3 Методика

А.3.1 Экстрагируют 100 см^3 раствора нитрата никеля (А.2.3) таким же объемом раствора дибензилдитиокарбамата цинка в четыреххлористом углероде (А.2.1). Встряхивают фазы в течение только 10 с, а потом позволяют фазам разделиться. Отбрасывают нижний слой (органическую фазу), затем повторяют экстракцию со свежей порцией (100 см^3) раствора дибензилдитиокарбаматом цинка.

Встряхивают в течение 10 с, отбрасывают органический экстракт и фильтруют водную фазу через фильтровальную бумагу средней плотности, которая предварительно промыта азотной кислотой (А.2.2).

А.3.2 Проверяют величину аналитического сигнала свинца, получаемого в ЭТА при введении в него от 5 до 25 мкл очищенного раствора на длине волны 283,3 нм. Повторяют очистку раствора никеля экстракцией, если значение абсорбции превысит 0,01.

Примечание — Свинец последний из трех следовых элементов, который экстрагируется из никелевой матрицы. Обычно, двух экстракций достаточно для полного удаления всех трех примесей.

А.3.3 Разбавляют очищенный раствор до 250 см^3 в мерной колбе с одной меткой и это будет основной раствор (4.4).

Приложение В
(справочное)

Статистический отчет о межлабораторных испытаниях

В настоящий стандарт включены результаты, полученные по программе межлабораторных испытаний, проведенных в 11 лабораториях шести стран. Шесть образцов никеля металлического были проанализированы во всей области применения методик настоящего стандарта. Из них четыре 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 повторяемости и воспроизводимости метода, в соответствии с положениями, принятыми в стандарте ИСО 5725.

В.1 Нормативные ссылки

ИСО 3534 Статистика. Словарь и символы

ИСО 5725 Прецизионность методов испытаний. Определение повторяемости и воспроизводимости по результатам межлабораторных испытаний.

В.2 Определения

Для целей этого приложения применимы определения, принятые в стандарте ИСО 3534.

В.3 План программы испытаний

В.3.1 Программа испытаний была разработана так, чтобы каждая из участвующих в эксперименте лабораторий, анализировала по три навески от каждого образца и представляла отчет о трех, независимо полученных результатах по данной методике.

В.3.2 Каждый независимый результат получен в процессе выполнения трех атомизаций (7.4.1.9).

В.4 Образцы для испытаний

В.4.1 Четыре образца для испытаний были специально приготовлены способом плавления высокочистого никеля и добавлением следовых элементов с последующим выливанием плава в воду для получения гранул. Условия проведения процесса были выбраны такими, чтобы получился образец подобный тонкой стружке от сверла или от фрезы. Для обеспечения однородности образцов для анализа, была отобрана фракция гранул по шкале Тайлера (–28 + 65) или (–0,60 мм + 0,21 мм) от каждого из приготовленных образцов.

В.4.2 Два образца для испытаний представляли собой промышленный порошок никеля и фрезерную стружку, взятую от кованой заготовки никеля. Для приготовления стандартных растворов, каждая лаборатория была обеспечена промышленным порошком высокочистого никеля.

В.5 Статистические обработки

В.5.1 Компьютерная программа

Компьютерная программа была использована для статистического анализа результатов измерений в соответствии с ИСО 5725. По этой программе вычисляли среднее значение результатов, внутри- и межлабораторные стандартные отклонения и соответствующие им повторяемость и воспроизводимость. Были проведены различные статистические расчеты, чтобы выявить выбросы в результатах и отбраковать их.

В.5.2 Статистическая обработка для выявления выбросов

Проверка данных на соответствие критериям Кохрана и Диксона проводились независимо с уровнем доверительной вероятности 95 % в соответствии с требованиями 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, отличается ли среднее значение результатов аналитика или лаборатории слишком сильно от средних значений результатов других лабораторий.

В.5.3 Вычисление повторяемости и воспроизводимости

Результаты испытаний всех лабораторий, участвующих в программе испытаний были обработаны в соответствии с положениями ИСО 5725, чтобы получить данные о значениях внутри- и межлабораторных дисперсий. Были рассчитаны соответствующие повторяемость и воспроизводимость.

В результате обработки получены следующие данные:

$$r = 2{,}83\sqrt{s_w^2}, \qquad (B.1)$$

где s_w^2 — внутрилабораторная дисперсия;

r — предел повторяемости;

$$R = 2{,}83\sqrt{(s_w^2 + s_b^2)}, \qquad (B.2)$$

где R — предел воспроизводимости,

s_b^2 — межлабораторная дисперсия.

В.6 Результаты статистического анализа

В.6.1 Результаты статистического анализа для всех элементов, во всей области применения настоящего стандарта представлены в таблице В.1.

В.6.2 При оценке этих результатов следует принимать в расчет то, что образцы для межлабораторных испытаний были приготовлены в лабораторных условиях и могут быть менее однородны по сравнению с коммерческими стандартными образцами.

В.6.3 В некоторых лабораториях полная программа испытаний выполнена не для всех образцов, что ограничило количество данных использованных для этого статистического отчета.

Таблица В.1 — Результаты статистического анализа

Стандартный образец	№ лаборатории	Количество принятых результатов, %	Среднее значение, г/т	Внутрилабораторное стандартное отклонение s_w	Межлабораторное стандартное отклонение s_b	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
Серебро							
H79	9	100	0,20	0,04	0,05	0,10	0,17
P45	10	90	4,4	0,13	0,35	0,4	1,1
P44	11	100	7,6	0,21	0,82	0,6	2,4
Мышьяк							
P45	6	100	3,1	0,18	0,14	0,5	0,63
P44	7	86	6,8	0,18	0,40	0,5	1,2
P46	7	100	8,2	0,58	1,29	1,6	4,0
H79	6	100	16,4	0,54	0,74	1,5	2,6
Висмут							
P45	10	90	8,0	0,39	0,52	1,1	1,8
P46	11	100	8,6	0,41	0,72	1,2	2,3
P44	11	91	11,5	0,45	0,51	1,3	1,9
Кадмий							
P44	10	90	0,58	0,05	0,03	0,15	0,17
P45	9	89	1,4	0,11	0,23	0,3	0,7
P46	10	90	1,8	0,08	0,27	0,2	0,8
Свинец							
P42	11	82	0,26	0,04	0,12	0,11	0,36
S65	10	90	1,5	0,14	0,11	0,4	0,5
P45	10	90	3,9	0,18	0,25	0,5	0,9
P46	11	100	8,5	0,33	0,49	0,9	1,7
Сурьма							
P44	7	71	2,8	0,13	0,30	0,36	0,9
P46	10	100	8,5	0,72	1,94	2,0	5,9
S65	9	78	12,0	0,61	0,91	1,7	3,1
Селен							
H79	6	100	1,3	0,11	0,29	0,3	0,9
P46	8	88	6,3	0,56	0,33	1,6	1,8
P45	7	100	8,3	0,54	0,76	1,5	2,6
Олово							
H79	8	100	2,5	0,25	0,35	0,7	1,2
Теллур							
P79	7	86	0,48	0,04	0,09	0,10	0,27
P44	9	100	2,0	0,18	0,32	0,5	1,0
P46	9	100	8,4	0,56	0,85	1,6	2,9
Таллий							
S65	8	75	0,65	0,06	0,055	0,17	0,23
P44	10	100	2,0	0,12	0,27	0,3	0,8
P46	10	80	8,6	0,13	0,66	0,4	1,9

Приложение ДА
(справочное)

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

Таблица ДА.1

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

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

Ключевые слова: никель, химический анализ, определение содержания, серебро, мышьяк, висмут, кадмий, свинец, сурьма, селен, олово, теллур, таллий, спектрометрический метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией

Редактор *А.А. Лиске*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *И.А Налейкиной*

Сдано в набор 31.03.2016. Подписано в печать 18.04.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 32 экз. Зак. 1083.

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

gost.e-ecolog.ru