ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 22033— 2014

СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ

Определение содержания ниобия. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой

ISO 22033:2011
Nickel alloys — Determination of niobium — Inductively coupled plasma/atomic emission spectrometric method (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык 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 11 июня 2014 г. № 651-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 22033:2011 «Сплавы никелевые. Определение содержания ниобия. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой» (ISO 22033:2011 «Nickel alloys — Determination of niobium —Inductively coupled plasma/atomic emission 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 формационном 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.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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ

Определение содержания ниобия. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой

Nickel alloys. Determination of niobium. Inductively coupled plasma/atomic emission spectrometric method

Дата введения —2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод определения ниобия в никелевых сплавах.

Метод применим для определения массовой доли ниобия в диапазоне от 0,1 % до 10 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

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

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

ИСО 3696:1987 Вода для использования в аналитической лаборатории. Технические требования и методы испытаний (ISO 3696:1987, Water for analytical laboratory use – Specification and test methods)

ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения (ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions)

ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения (ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method)

ИСО 5725-3:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения (ISO 5725-3:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method)

3 Сущность метода

Аналитическую навеску растворяют в смеси хлористоводородной, азотной, фосфорной и хлорной кислот, раствор выпаривают до выделения паров хлорной кислоты и продолжают выпаривание еще 2–3 мин. Добавляют фтористоводородную кислоту и, если необходимо, раствор элемента внутреннего стандарта. Далее раствор пробы разбавляют до определенного объема. Полученный раствор распыляют в индуктивно связанную плазму атомно-эмиссионного спектрометра и измеряют интенсивность излучения ниобия одновременно с излучением элемента внутреннего стандарта, если последний используется.

Примеры аналитических линий ниобия приведены в таблице 1.

Издание официальное

Метод градуировки основан на использовании градуировочных растворов, очень близких по составу к матрице образца и двух «ограничивающих» градуировочных растворов с массовой долей ниобия в диапазоне от 0,75 % до 1,25 % от содержания ниобия в анализируемом растворе. Концентрация всех остальных элементов в образце должна быть приблизительно известна. Если концентрация этих элементов неизвестна, образец сначала анализируют полуколичественным методом. Преимущество этой процедуры в том, что она позволяет автоматически компенсировать все спектральные наложения со стороны матрицы, в результате чего достигается высокая точность анализа. Учет спектральных наложений особенно важен при анализе высоколегированных сплавов. Все возможные помехи, возникающие в результате спектральных наложений, должны поддерживаться на минимальном уровне. Таким образом, весьма существенно, чтобы используемый спектрометр удовлетворял установленным критериям метода при выборе элементов других аналитических линий.

Аналитические линии, близкие к спектральным линиям ниобия 309,41 нм и 316,34 нм должны быть тщательно исследованы (приложение В). Наиболее значительные спектральные наложения приведены в таблице В. 1. Если используются другие аналитические линии, то они должны быть тщательно проверены и межэлементные влияния на эти линии не должны превышать значений, приведенных в приложении В. Выбор аналитической линии для внутреннего стандарта также должен проводиться весьма тщательно. В качестве внутреннего стандарта рекомендуется использовать скандий с аналитической линией 363.07 нм. Эта линия свободна от межэлементных влияний со стороны матричных элементов, обычно содержащихся в никелевых сплавах.

Таблица 1 Примеры аналитических линий ниобия

Элемент	Аналитическая линия, нм
Ниобий	295,09
	309,41
	316,34
	319,11
	319,50

Примечание — Установлено, что использование внутреннего стандарта не приводит к существенным отличиям в результатах, получаемых лабораториями, выполняющими анализ с применением или без применения внутреннего стандарта.

4 Реактивы

При проведении анализа, если не указано иное, используют реактивы только установленной аналитической степени чистоты и только воду 2-й степени чистоты по ИСО 3696:1987.

4.1 Фтористоводородная кислота, с массовой долей 40 % , плотностью $\rho \approx 1{,}14$ г/см^3 или с массовой долей 50 % и плотностью $\rho \approx 1{,}17$ г/см^3 .

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ – Фтористоводородная кислота обладает крайне раздражающим действием, разъедающим кожу и слизистые оболочки, провоцирует некоторые кожные заболевания, которые медленно излечиваются. В случае контакта с кожей пораженное место необходимо очень хорошо промыть водой, обработать гелем, содержащим 2,5 % (масс) глюконата кальция и немедленно обратиться за медицинской помощью.

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

4.3 Азотная кислота (HNO_3), $\rho \approx 1{,}40$ г/см^3.

4.4 Ортофосфорная кислота (H_3PO_4), $\rho \approx 1{,}70$ г/см^3.

4.5 Хлорная кислота ($HClO_4$), с массовой долей 60 %, плотностью $\rho \approx 1{,}54$ г/см^3 или с массовой долей 70 % и плотностью $\rho \approx 1{,}67$ г/см^3.

4.6 Раствор внутреннего стандарта, 100 мг/дм^3

Выбирают подходящий элемент в качестве внутреннего стандарта и готовят раствор с концентрацией 100 мг/дм^3.

4.7 Стандартный раствор ниобия, 10 г/дм^3

Взвешивают 1 г высокочистого ниобия (не менее 99,9 % по массовой доле) с точностью до 0, 0005 г и растворяют в смеси, состоящей из 10 см^3 воды, 10 см^3 фтористоводородной кислоты (4.1) и 10 см^3 азотной кислоты (4.3). Раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см^3. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

Этот раствор содержит 10 мг/см^3 ниобия.

4.8 Стандартный раствор ниобия, 1 г/дм^3

Взвешивают 0,1 г высокочистого ниобия (не менее 99,9 % по массовой доле) с точностью до 0, 0005 г и растворяют в смеси, состоящей из 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты (4.1) и 10 $см^3$ азотной кислоты (4.3). Раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 $см^3$. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

Этот раствор содержит 1 $мг/см^3$ ниобия.

4.9 Стандартный раствор ниобия, 100 $мг/дм^3$

1 $см^3$ стандартного раствора ниобия (4.7) переносят при помощи градуированной пипетки (или бюретки) в мерную колбу с одной меткой. Добавляют 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты (4.1) и 10 $см^3$ азотной кислоты (4.3). Разбавляют раствор до метки водой и перемешивают.

Этот раствор содержит 0,1 $мг/см^3$ ниобия.

4.10 Стандартные растворы мешающих элементов

Стандартный раствор готовят для каждого элемента, массовая доля которого в анализируемом образце превышает 1 %. Для приготовления растворов используют чистые металлы или химические вещества, массовая доля ниобия в которых менее 10 мкг/г.

5 Аппаратура

Вся мерная стеклянная посуда должна быть класса А и калибрована в соответствии с ИСО 648 или ИСО 1042 в зависимости от предназначения.

Используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Стаканы из политетрафторэтилена (PTFE).

5.2 Мерные колбы из полипропилена вместимостью 100 $см^3$ в соответствии с ИСО 1042.

5.3 Атомно-эмиссионный спектрометр (АЭС).

5.3.1Общие требования

Спектрометр должен иметь в качестве источника возбуждения индуктивно связанную плазму и систему распылении, устойчивую к фтористоводородной кислоте. Используемый прибор ИСП/АЭС считается пригодным, если после оптимизации параметров по 7.3 будет удовлетворять инструментальным критериям, изложенным в 5.3.2 – 5.3.4.

Спектрометр может быть одновременного или последовательного действия. Если спектрометр последовательного действия оборудован устройством для одновременного измерения линии внутреннего стандарта, при измерениях можно использовать технику внутреннего стандарта. Если спектрометр последовательного действия не оборудован таким устройством, внутренний стандарт не может быть использован, и применяют альтернативную технику без использования внутреннего стандарта.

5.3.2 Практическое разрешение спектрометра с последовательным действием

Рассчитывают ширину полосы, в соответствии с приложением А.2, используемой аналитической линии включая линию внутреннего стандарта (за полную ширину принимают ширину полосы на половине максимума высоты). Ширина полосы должна быть менее 0,030 нм.

5.1.3 Минимальная кратковременная стабильность

Рассчитывают стандартное отклонение десяти измерений абсолютной интенсивности или отношение интенсивности испускаемого излучения наиболее концентрированного градуировочного раствора ниобия в соответствии с А.3. Относительное стандартное отклонение не должно превышать 0,5 %.

5.3.4 Концентрация, эквивалентная фоновому излучению

Рассчитывают концентрацию, эквивалентную фону (КЭФ), в соответствии с А.4 для спектральной аналитической линии, используя раствор содержащий только анализируемый элемент. Максимальные значения КЭФ не должны превышать 0,5 $мг/дм^3$.

6 Отбор проб и подготовка образцов

6.1 Отбор проб и подготовка лабораторных образцов должны быть выполнены по соглашению сторон, а в случае разногласий по соответствующему стандарту.

6.2 Лабораторный образец необходимо готовить в виде фрезерной или сверлильной стружки без дополнительной механической обработки.

6.3 Лабораторный образец должен быть чистым, промытым в ацетоне и высушенным на воздухе.

6.4 Если для приготовления лабораторного образца использованы инструменты, изготовленные с применением твердой пайки, образец должен быть обработан 15 % (по массовой доле) азотной кислотой в течение нескольких минут, затем несколько раз промыт в дистиллированной воде, потом в ацетоне и высушен на воздухе.

7 Проведение анализа

7.1 Аналитическая навеска

Взвешивают 0,25 г анализируемого образца с точностью до 0,0005 г.

7.2 Приготовление анализируемого раствора, T_{Nb}

При использовании фтористоводородной кислоты HF (4.1) растворение следует проводить в стаканах из политетрафторэтилена (PTFE) или из перфторалкокси (PFA). PFA – один из видов фторполимеров со свойствами, аналогичными свойствам PTFE.

7.2.1 Аналитическую навеску помещают в стакан из PTFE или из PFA с графитовой подложкой.

7.2.2 К навеске добавляют 5 см^3 HF (4.1), 30 см^3 HCl (4/2) и 3 см^3 HNO_3 (4.3). Стакан выдерживают при комнатной температуре до тех пор, пока продолжается растворение. После этого добавляют 2,5 см^3 H_3PO_4 (4.4). Если необходимо, стакан нагревают до полного растворения навески. Добавляют 7,5 см^3 $HClO_4$ (4.5) и нагревают до появления паров хлорной кислоты. Выпаривание продолжают в течение 2–3 мин.

7.2.3 Раствор охлаждают и добавляют 10 см^3 воды для растворения солей. Небольшой остаток может не раствориться. В этом случае добавляют 2 см^3 HF (4.1) и осторожно нагревают в течение 20 мин до полного растворения осадка.

Примечание – Способ альтернативного растворения может быть следующим. Добавляют 30 см^3 HCl (4.2), 3 см^3 HNO_3 (4.3) и 5 см^3 H_3PO_4 (4.4). Начинают растворение при комнатной температуре. Потом раствор нагревают до полного растворения остатка. Добавляют 2 см^3 HF (4.1) и 5 см^3 серной кислоты (H_2SO_4, $\rho \approx 1{,}84$ г/см^3) и нагревают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают и добавляют 10 см^3 воды для растворения солей. Осторожно нагревают до полного растворения остатка.

7.2.4 Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят его в мерную колбу из полипропилена. При использовании внутреннего стандарта добавляют 10 см^3 раствора внутреннего стандарта (4.6).

7.2.5 Раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. Анализ продолжают настолько быстро, насколько это возможно.

7.3 Оптимизация спектрометра

7.3.1 Прибор ИСП/АЭС включают, по меньшей мере, за 30 мин до начала любых измерений.

7.3.2 Оптимизацию параметров прибора проводят в соответствии с инструкциями производителя.

7.3.3 Выбирают программу для измерения интенсивности, ее среднего значения и относительного стандартного отклонения на спектральных аналитических линиях.

7.3.4 При использовании внутреннего стандарта, устанавливают программу с возможностью расчета отношения значения интенсивности аналита к значению интенсивности внутреннего стандарта.

7.3.5 Приводят эксплуатационные характеристики прибора в соответствие с требованиями, изложенными в 5.3.2-5.3.4.

7.4 Предварительная оценка анализируемого раствора

Готовят градуировочный раствор K_{10}, соответствующий содержанию ниобия 10 % по массовой доле и с матрицей, подобной раствору анализируемого образца, как указано ниже.

7.4.1 2,5 см^3 стандартного раствора ниобия (4.7) добавляют в мерную колбу из полипропилена (5.2) вместимостью 100 см^3, используя для отбора раствора мерную пипетку или бюретку. Колбу маркируют K_{10}.

7.4.2 В эту колбу с маркировкой K_{10} добавляют объемы стандартных растворов (4.10), необходимые для создания матрицы подобной раствору анализируемого образца по каждому элементу, массовая доля которого превышает 1 %. Точность соответствия матрице должна быть в пределах процента.

7.4.3 Далее в колбу добавляют 2,5 см^3 H_3PO_4 (4.4), 7,5 см^3 $HClO_4$ (4.5) и 10 см^3 раствора внутреннего стандарта (4.6). Разбавляют водой до метки и перемешивают.

7.4.4 Готовят также нулевой раствор K_0 таким же способом, как и градуировочный раствор K_{10}, т.е. вводят все ингредиенты за исключением ниобия.

7.4.5 Измеряют абсолютные интенсивности (I_0 и I_{10}) растворов K_0 и K_{10}.

7.4.6 Измеряют абсолютную интенсивность I_{TNb} анализируемого раствора T_{Nb}.

7.4.7 Рассчитывают приблизительное значение массовой доли ниобия, w_{TNb} в процентах, в анализируемом растворе по следующему уравнению

$$w_{TNb} = I_{TNb} (K_{10} - K_0) / I_{10} - I_0.$$

7.5 Приготовление градуировочных растворов $K_{i,Nb}$ и $K_{h,Nb}$ в качестве ограничивающих

Для каждого анализируемого раствора T_{Nb} готовят два аналогичных по матрице градуировочных

раствора $K_{i,Nb}$ и $K_{h,Nb}$ с массовой долей ниобия в $K_{i,Nb}$ немного меньше чем в неизвестном анализируемом растворе, а в $K_{h,Nb}$ немного больше. Эти градуировочные растворы готовят следующим образом.

7.5.1 Вносят стандартный раствор ниобия (4.8 или 4.9) градуированной пипеткой или бюреткой в стакан из PTFE или из PFA, маркируя его $K_{i,Nb}$, в таком количестве, чтобы массовая доля ниобия $w_{i,Nb}$ в процентах приблизительно была в пределах $w_{TNb} \times 0,75 < w_{i,Nb} < w_{TNb} \times 0,95$. Массовую долю $w_{i,Nb}$ выбирают так, чтобы объем раствора можно было легко отобрать градуированной пипеткой.

7.5.2 Вносят стандартный раствор ниобия (4.8 или 4.9) градуированной пипеткой или бюреткой в стакан из PTFE или из PFA, маркируя его $K_{h,Nb}$, в таком количестве, чтобы массовая доля ниобия $w_{h,Nb}$ в процентах приблизительно была в пределах $w_{TNb} \times 1,05 < w_{h,Nb} < w_{TNb} \times 1,25$. Массовую долю $w_{h,Nb}$ выбирают так, чтобы объем раствора можно было легко отобрать градуированной пипеткой.

7.5.3 К градуировочным растворам $K_{i,Nb}$ и $K_{h,Nb}$ добавляют все матричные элементы, массовая доля которых выше 1 % в растворе анализируемого образца, используя подходящие количества стандартных растворов (4.10). Точность соответствия вводимых матричных элементов по массовой доле должна быть не менее 1 %.

7.5.4 Далее продолжают в соответствии с 7.2.2 до 7.2 5.

7.6 Измерение анализируемых растворов

Сначала измеряют абсолютную или относительную интенсивность аналитической линии градуировочного раствора $K_{i,Nb}$, затем анализируемого раствора T_{Nb} и после этого измеряют интенсивность градуировочного раствора $K_{h,Nb}$. Повторяют это чередование три раза и рассчитывают среднее значение интенсивности $I_{i,Nb}$ и $I_{h,Nb}$ для нижнего и верхнего градуировочного раствора соответственно и I_{TNb} для анализируемого раствора.

8 Обработка результатов

8.1 Метод расчета

Массовую долю ниобия в процентах, w_{Nb}, в анализируемом растворе T_{Nb} рассчитывают по уравнению

$$w_{Nb} = w_{i,Nb} + (I_{TNb} - I_{i,Nb})(w_{h,Nb} - w_{i,Nb})/ I_{h,Nb} - I_{i,Nb} .$$

8.2 Прецизионность

8.2.1 Лабораторные испытания

Одиннадцать лабораторий из шести стран, участвовавших в программе межлабораторных испытаний под эгидой ISO/TC 155/SC 3/WG 8, выполняли по три определения ниобия для десяти уровней содержаний. Каждая лаборатория выполняла по два определения в условиях сходимости в соответствии с ИСО 5725-1, т.е. один исполнитель, одна и та же аппаратура, идентичные условия анализа, одна и та же градуировка и минимальный промежуток времени. Третье определение выполнялось на другой день с использованием той же аппаратуры, но с другим градуировочным графиком.

8.2.2 Длина волны, выбранная для измерений

Длины волн, выбранные для измерений, которые были оценены статистически, следующие: четыре лаборатории работали при 309,42 нм; четыре при 316,34 нм; одна при 319,11 нм и одна при 319,50 нм. Не найдено существенной разницы между результатами лабораторий, работавшими с внутренним стандартом или без него.

8.2.3 Статистический анализ

Статистический анализ был проведен в соответствии с ИСО 5725-1, ИСО 5725-2 и ИСО 5725-3. Результаты одной лаборатории были забракованы как неприемлемые. При оценке результатов был использован метод расчета с применением способа сглаживания величин для сходимости r, внутрилабора-торной воспроизводимости R_w и межлабораторной воспроизводимости R. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Пределы повторяемости и воспроизводимости

Массовая доля ниобия, %	Предел повторяемости, r	Предел внутрилабораторной повторяемости, R_w	Предел межлабораторной воспроизводимости, R
0,1	0,0057	0,0074	0,0137
0,2	0,0079	0,0107	0,0209
0,5	0,0122	0,0172	0,0365
1,0	0,0169	0,0247	0,0556

Окончание таблицы 2

Массовая доля ниобия, %	Предел повторяемости, r	Предел внутрилабораторной повторяемости, R_w	Предел межлабораторной воспроизводимости, R
2,0	0,0235	0,0354	0,0848
5,0	0,0362	0,0570	0,1480
10,0	0,0503	0,0817	0,2256

8.3 Правильность

Найденные значения массовых долей ниобия в анализируемых образцах (приложение С) представлены в таблице 3, где приведены принятые значения содержания ниобия для этих образцов. Две из принятых величин аттестованы. Сравнивая оба набора значений содержания ниобия в образцах, можно сделать вывод об удовлетворительной правильности результатов.

Т а б л и ц а 3 — Оценка правильности

Номер образца	Обозначение	Принятое значение, массовая доля %	Найденное значение, массовая доля, %
8-10-Nb	ETI 2028[a]	0,10	0,0907
8-9-Nb	ETI 599[a]	0,30	0,3165
8-8-Nb	ETI 621[a]	0,50	0,5040
8-7-Nb	ETI404[a]	1,0	0,9861
8-6-Nb	ETI427[a]	1,2	1,195
8-5-Nb	ETI394[a]	2,0	2,010
8-4-Nb	ETI 709[a]	2,8	2,867
8-3-Nb	EMRC 377-1	3,50	3,505
8-2-Nb	BCS 351	5,20	5,231
8-1-Nb	ETI 421[a]	7,8	7,606
а – неаттестованное значение			

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- всю информацию, необходимую для идентификации образца, лаборатории, данные анализа и дату проведения анализа;
- ссылку на метод, приведенный в стандарте;
- результаты анализа и единицы, в которых они выражены;
- любые необычные явления, имевшие место в процессе определения;
- любые дополнительные операции, способные повлиять на результаты испытаний.

Приложение А
(обязательное)

Проверка эксплуатационных характеристик ИСП спектрометра

А.1 Основные эксплуатационные характеристики ИСП прибора

А.2 Разрешающая сила спектрометра

Разрешение спектрометра можно определять как разность длин волн, $\Delta\lambda$, между спектральными линиями, которые все еще можно наблюдать отдельно. Практически параметр FWHM (полная ширина полосы на половине максимума высоты) используется как мера разрешения.

Теоретически разрешение должно иметь такой же порядок, как ширина физической линии спектра в оптико-эмиссионной спектрометрии (ОЭС) с индуктивно связанной плазмой, от 2 пм до 5 пм, (1 пикометр равен 10^{-12} м). Практически наблюдаемая ширина эмиссионных линий спектра и, следовательно, разрешение часто определяются шириной полосы спектральных линий (r_{bp}) используемого спектрометра. Если помехами, появляющимися в результате аберраций, можно пренебречь, то ширину полосы можно представить уравнением

$$r_{bp} = \text{FWHM} = (d\lambda/dx)(w_i + w_0)/2, \quad (A.1)$$

где w_i и w_0 — ширина входной и выходной щели спектрометра соответственно;

$d\lambda/dx$ — соответствие линейной дисперсии, которая дана уравнением

$$d\lambda/dx = d(\cos\beta)/nL \quad (A.2)$$

где L — фокусное расстояние спектрометра;

n —порядок спектральной линии;

d — соответствующая плотность штрихов в решетке;

β — угол дифракции (отражения).

В обычных промышленных спектрометрах разрешение находится в пределах от 4 пм до 30 пм. Хорошее разрешение имеет очень важное значение для устранения спектральных помех, которые часто наблюдаются в методе ИСП/ОЭС. Поскольку линия с длиной волны во втором порядке будет иметь тот же угол дифракции β, как и линия с длиной волны 2 λ первого порядка, спектрометр должен иметь либо возможность для сортировки порядка линий, либо оптический фильтр, чтобы исключить влияние от частичного перекрывания линиями других порядков.

А.3 Оценка краткосрочной и долгосрочной стабильности

Оценка краткосрочной стабильности заключается в измерении стандартного отклонения повторяемости на ИСП–эмиссионном спектрометре. Серия из 10 последовательных измерений интенсивности (наиболее концентрированного) многоэлементного градуировочного раствора выполняют, задавая обычное интегральное время системы. Рассчитывают среднюю интенсивность I_{cp} и стандартное отклонение S_i десяти измерений, а также относительное стандартное отклонение RSD_i в соответствии с уравнением

$$RSD_i = (S_i / I_{cp}) \times 100\ (\%) \quad (A.3)$$

В методе ИСП/АЭС для растворов с концентрацией, по меньшей мере, двукратной по сравнению с BEC (фоном), значения RSD, находящиеся между 0,3 % и 1,0 %, являются общепринятыми. Многоэлементные градуировочные растворы можно использовать для измерения различных аналитических линий, присутствующих в оптической системе одновременного действия.

Оценка долгосрочной стабильности это, по сути, измерение инструментального дрейфа. Она требуется, если ИСП–спектрометр не работает в течение длительного времени. Эти испытания выполняются так же, как и для оценки кратковременной стабильности, но со специальными интервалами времени от 15 мин до 1 ч и с последующим построением графика зависимости отклонения каждого найденного значения кратковременной стабильности от ее среднего значения относительно времени. Отклонения более 2 % в час не могут быть приняты. Если прибор не способен работать лучше, то в течение анализа следует контролировать процесс, чаще измеряя градуировочные растворы, а средние значения результатов анализа растворов исследуемого образца должны быть рекалиброваны интерполяцией при порядке измерении их интенсивности между двумя последовательными контрольными градуировочными растворами.

А.4 Оценка фонового эквивалента (BEC)

BEC используют как меру инструментальной чувствительности. Аналитический сигнал измеряют обычно на относительно высоком уровне фона и интенсивность фона является составляющей сигнала – лучше, если это делается по собственной чувствительности. Ее рассчитывают следующим образом

$$BEC = (I_{BG}/I_{net}) \times C_A$$

где

I_{BG} — интенсивность фона;

I_{net} — интенсивность аналита (общая интенсивность за вычетом интенсивности фона);

C_A — концентрация аналита, которая дает значение интенсивности равной I_{net}.

Величины BEC для анализируемых элементов могут быть найдены в таблицах длин волн (обычно имеются в программном обеспечении прибора). Их наименьшая числовая величина должна быть меньше BEC.

Приложение В
(справочное)

Предлагаемые аналитические линии и возможные спектральные наложения при определении ниобия методом ИСП/АЭС

Следующие элементы, обычно входящие в состав никелевых сплавов или стали, могут оказывать влияния. Взаимные влияния выражены в виде кажущейся массовой доли, когда мешающий элемент присутствует в максимальной концентрации.

Таблица В.1 — Спектральные помехи при определении ниобия методом ИСП/АЭС

Мешающие элементы	Максимальная массовая доля, %	Кажущиеся массовые доли ниобия, %	
		Аналитическая линия 309,41 нм	Аналитическая линия 316,34 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	100	0,005	< 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	0,0004	< 0,001

Приложение С
(справочное)

Аналитическая программа испытания

С.1 Программа испытания

С.2 Химический состав образцов, использованных в программе испытания

Химический состав образцов, использованных в программе испытания, с содержаниями элементов в процентах массовых долей, представлен в таблице С.1. Для программы испытания образцы были промаркированы от 8-1-Nb до 8-10-Nb. Массовые доли всех элементов в образцах, за исключением ниобия, имеют приблизительные значения.

Таблица С.1 Химический состав анализируемых образцов

Значения в массовых долях, %

№ образца	Nb	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Al	Co	Ti	Fe	Ta	Zr
ETI 421	7,8	0,03	0,05	0,40	62	21	5,0	3,2	—	—	—	0,30	—	0,05
BCS 351	5,20	0,03	0,10	0,05	53	18	3,0	—	0,60	0,20	1,0	18	—	—
EMRC377-1	3,0	0,02	0,10	0,05	61	22	9,0	—	0,20	0,03	0,3	4,0	—	—
ETI 709	2,8	0,03	0,05	0,05	41	16	0,30	—	0,20	0,10	1,9	39	—	—
ETI 394	2,0	0,10	0,30	0,05	71	15	4,9	—	5,5	0,20	0,90	0,50	—	0,15
ETI 427	1,2	0,15	0,20	0,05	74	6,5	1,5	12	5,0	0,05	0,05	0,10	—	0,10
ETI 404	1,0	0,04	0,05	0,50	72	16	—	—	0,80	—	2,1	8,0	—	—
ETI 621	0,50	0,02	0,10	0,10	66	7,0	—	9,8	6,2	8,0	2,5	0,05	—	0,05
ETI 599	0,30	0,10	0,20	0,10	61	15	2,5	1,7	4,4	10	2,5	0,40	2,5	0,15
ETI 2028	0,10	0,10	0,10	0,20	50	20	6,0	0,10	0,70	20	2,3	0,60	—	—

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов 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 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 3696:1987	—	*
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»
ИСО 14284:1996	IDT	ГОСТ Р ИСО 14284–2009 «Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава»

* 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 77.080.20

Ключевые слова: никелевые сплавы, определение содержания ниобия, спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой

Подписано в печать 01.04.2015. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 31 экз. Зак. 1478.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru