ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 4940— 2010

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определение содержания никеля. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

ISO 4940:1985
Steel and cast iron — Determination of nickel content — Flame atomic absorption spectrometric method
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2010 г. № 906-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 4940:1985 «Сталь и чугун. Определение содержания никеля. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени» (ISO 4940:1985) «Steel and cast iron — Determination of nickel content — Flame atomic absorption spectrometric method».

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 1
5 Аппаратура 2
6 Отбор проб 3
7 Проведение анализа 3
8 Обработка результатов 5
9 Протокол испытаний 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определение содержания никеля. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

Steel and iron. Determination of nickel content. Flame atomic absorption spectrometric method

Дата введения — 2011—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на сталь и чугун и устанавливает спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени определения содержания никеля.

Метод применим для определения массовой доли никеля в диапазоне от 0,002 % до 0,5 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 377* Отбор и подготовка проб и образцов для испытаний деформируемой стали (ISO 377, Selection and preparation of samples and test pieces for wrought steel)

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

3 Сущность метода

Метод основан на растворении навески пробы в смеси соответствующих кислот с последующим выпариванием до паров хлорной кислоты, распылении раствора в пламени воздух-ацетилен и спектрометрическом измерении атомной абсорбции излучения с резонансной линией 352,5 нм, испускаемого лампой с полым катодом на никель.

Примечание — Для некоторых приборов невозможно получить достаточную чувствительность на длине волны 352,5 нм для малых концентраций никеля вблизи нижней границы области измерений, в этом случае следует использовать длину волны 232,0 нм.

На длине волны 352,5 нм отношение сигнала к шуму выше, чем на длине волны 232,0 нм. Как правило, использование линии 352,5 нм дает лучшую воспроизводимость.

4 Реактивы

При проведении анализа, кроме случаев, оговоренных особо, используют реактивы только известной аналитической степени чистоты с очень низким содержанием никеля и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

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

** Действует ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения.

Издание официальное

Если возможно, то применяют только свежеприготовленную дистиллированную или деионизированную воду.

4.1 Железо высокой чистоты с массовой долей никеля менее 0,0005 %.

4.2 Смесь хлористоводородной и азотной кислот

Смешивают три объема хлористоводородной кислоты ($\rho \approx 1{,}19$ г/см^3), один объем азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}40$ г/см^3) и два объема воды.

Готовят эту смесь непосредственно перед применением.

4.3 Смесь азотной и хлорной кислот

Смешивают 100 см^3 азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}40$ г/см^3) с 800 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}54$ г/см^3). Разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Примечание — Можно использовать хлорную кислоту плотностью 1,67 г/см^3. 100 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}54$ г/см^3) эквивалентно 79 см^3 хлорной кислоты ($\rho \approx 1{,}67$ г/см^3).

4.4 Никель, стандартный раствор

4.4.1 Основной раствор никеля 1 г/дм^3

Взвешивают с точностью до 0,0001 г 0,5000 г никеля высокой чистоты (степень чистоты $\geq 99{,}9$ %) и растворяют в 25 см^3 азотной кислоты ($\rho \approx 1{,}54$ г/см^3, разбавленной 1:1). Кипятят до удаления паров азотной кислоты. Охлаждают и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3 с одной меткой, разбавляют до метки водой и перемешивают.

4.4.2 Стандартный раствор никеля 40 мг/дм^3

Помещают 10,0 см^3 основного раствора никеля (4.4.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 40 мкг никеля.

Готовят стандартный раствор непосредственно перед употреблением.

5 Аппаратура

Применяют обычную лабораторную аппаратуру.

5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр

Лампа с полым катодом на никель; запасы воздуха и ацетилена не содержат воды, масла и никеля и достаточно чистые для обеспечения устойчивого, прозрачного, обедненного горючим пламени.

Атомно-абсорбционный спектрометр признают пригодным к работе, если после оптимизации условий измерения по 7.3.4 значения предела обнаружения и характеристической концентрации находятся в соответствии со значениями, данными изготовителем прибора, и совпадают с критериями точности, приведенными в 5.1.1.

5.1.1 Минимальная точность

Вычисляют стандартное отклонение 10 измеренных значений абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора. Стандартное отклонение не должно превышать 1,0 % среднего значения абсорбции.

Вычисляют стандартное отклонение 10 значений абсорбции наименее концентрированного градуировочного раствора (исключая нулевой раствор). Стандартное отклонение не должно превышать 0,5 % среднего значения абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора.

Рекомендуется, чтобы прибор соответствовал точностным критериям, приведенным в 5.1.1.1—5.1.1.3.

5.1.1.1 Характеристическая концентрация

Характеристическая концентрация никеля в матрице, подобной конечному испытуемому раствору навески пробы, должна быть менее 0,50 мкг/см^3 никеля для длины волны 352,5 нм и менее 0,10 мкг/см^3 никеля для длины волны 232,0 нм.

5.1.1.2 Предел обнаружения

Предел обнаружения вычисляют как удвоенное стандартное отклонение 10 значений абсорбции раствора, содержащего соответствующий элемент с выбранным уровнем концентрации, дающим абсорбцию чуть выше чем нулевой раствор.

Предел обнаружения никеля в матрице, подобной конечному испытуемому раствору навески пробы, должен быть менее 0,30 мкг/см^3 никеля при длине волны 352,5 нм и менее 0,15 мкг/см^3 никеля при длине волны 232,0 нм.

5.1.1.3 Линейность графика

Наклон градуировочного графика, выраженный как отношение величины абсорбции, соответствующей 20%-ному диапазону в верхней области графика, к 20%-ному диапазону концентрации в нижней области графика, не должно быть менее 0,7.

Для приборов с автоматической градуировкой с применением двух или более стандартных образцов необходимо до проведения анализа по полученным показаниям абсорбции убедиться, что вышеизложенные требования к линейности градуировки выполняются.

5.2 Вспомогательное оборудование

Для оценки критериев по 5.1.1 и для всех последующих измерений рекомендуется применять самописец с ленточной диаграммой и/или цифровое считывающее устройство.

Расширение шкалы можно применять до тех пор, пока наблюдаемый шум не станет более погрешности считывающего устройства, и всегда рекомендуется использовать для значений абсорбции менее 0,1.

Если расширение шкалы должно быть использовано, а прибор не имеет устройства для определения значения коэффициента расширения шкалы, то эту величину можно рассчитывать простым делением значения абсорбции, измеренной для подходящего раствора с расширением шкалы, на значение абсорбции, измеренной без расширения шкалы.

6 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 377.

7 Проведение анализа

Предупреждение — Пары хлорной кислоты могут взрываться в присутствии аммиака, паров азотистой кислоты или любых органических материалов.

Система распыления и дренажная система должны быть отмыты от следов хлорной кислоты после работы с ней.

Примечание — Всю стеклянную посуду необходимо сначала промыть хлористоводородной кислотой ($\rho \approx 1{,}19$ г/см^3, разбавленной 1:1), а затем водой.

Количество никеля, присутствующее в стаканах и колбах, можно проверить измерением абсорбции дистиллированной воды, налитой в стеклянную посуду после того, как она была промыта кислотой.

7.1 Навеска пробы

Взвешивают 1 г испытуемого образца с точностью до 0,001 г.

7.2 Контрольный опыт

Параллельно с определением по той же методике проводят контрольный опыт, используя те же количества всех реактивов, включая железо (4.1)

7.3 Определение

7.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Помещают навеску пробы (7.1) в стакан вместимостью 250 см^3. Добавляют небольшими порциями 15 см^3 смеси азотной и хлорной кислот (4.3), накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до прекращения реакции растворения. Выпаривают раствор до появления обильных белых паров хлорной кислоты. Продолжают выпаривание в течение 1 мин при такой температуре, чтобы пары хлорной кислоты заполнили весь объем стакана.

Примечание — Образцы, которые плохо растворяются в смеси азотной и хлорной кислот (4.3), сначала растворяют в 10 см^3 смеси хлористоводородной и азотной кислот (4.2), а затем добавляют 15 см^3 смеси азотной и хлорной кислот (4.3).

После охлаждения добавляют 25 см^3 воды и осторожно нагревают до растворения солей. Снова охлаждают и количественно переносят в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 см^3. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

Фильтруют раствор, декантируя, через сухую фильтровальную бумагу для отделения осадка, например углерода, двуокиси кремния или вольфрамовой кислоты, и собирают фильтрат в сухой стакан, отбросив первые порции.

Если ожидаемое содержание никеля в испытуемом образце по массовой доле превышает 0,1 %, то раствор должен быть разбавлен следующим образом: помещают 20,0 $см^3$ отфильтрованного раствора в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 $см^3$, разбавляют до метки и перемешивают.

Примечание — Если для получения испытуемого раствора необходимо разбавление, то таким же образом следует разбавить и раствор контрольного опыта (7.2).

7.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Помещают (10 ± 0,1) г железа (4.1) в стакан вместимостью 800 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ смеси хлористоводородной и азотной кислот (4.2) и нагревают до растворения.

Когда растворение закончится, добавляют 150 $см^3$ смеси азотной и хлорной кислот (4.3) и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты. Продолжают выпаривание в течение 1 мин при такой температуре, чтобы густые пары хлорной кислоты заполнили весь объем стакана.

После охлаждения добавляют 100 $см^3$ воды и осторожно нагревают до растворения солей. Снова охлаждают и переносят количественно в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 $см^3$. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

7.3.2.1 При массовой доле никеля менее 0,1 %

Отбирают в семь мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая по 25,0 $см^3$ аликвотного раствора железа (7.3.2). В колбы из пипетки или бюретки добавляют соответственно 0 (нулевой раствор); 2,5 ; 5,0 ; 10,0 ; 15,0; 20,0 и 25,0 $см^3$ стандартного раствора никеля (4.4.2), разбавляют до метки водой и перемешивают.

7.3.2.2 При массовой доле никеля от 0,1 % до 0,5 %

Отбирают в семь мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая по 5,0 $см^3$ аликвотного раствора железа (7.3.2). В колбы из пипетки или бюретки добавляют соответственно 0 (нулевой раствор); 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 $см^3$ стандартного раствора никеля (4.4.2), разбавляют до метки водой и перемешивают.

Примечание — 1 $см^3$ стандартного раствора никеля (4.4.2), разбавленного до 100 $см^3$, эквивалентен 0,004 % никеля в случае 7.3.2.1 и 0,02 % никеля — в случае 7.3.2.2.

7.3.3 Параметры атомно-абсорбционного спектрометра приведены в таблице 1.

Таблица 1

Тип лампы	С полым катодом на никель
Длина волны	352,5 или 232,0 нм
Пламя	Воздушно-ацетиленовое, слегка обедненное горючим пламя, отрегулированное на максимальную чувствительность по никелю
Ток лампы	По согласованию с изготовителем
Ширина щели	По согласованию с изготовителем

При отсутствии рекомендаций относительно ширины щели (таблица 1), следует руководствоваться следующим правилом:

- для резонансной линии никеля 352,5 нм — ширина щели от 0,2 до 0,4 нм;
- для резонансной линии никеля 232,0 нм — ширина щели от 0,15 до 0,25 нм.

Примечание — Следует строго выполнять рекомендации изготовителя и особое внимание уделять следующим требованиям технической безопасности:

- учитывать взрывоопасность ацетилена при его использовании;
- защищать глаза оператора от ультрафиолетового излучения с помощью светофильтра;
- очищать головку горелки от нагара, образуемого солями хлорной кислоты и др. Плохо очищенная горелка может давать вспышки;
- следить за тем, чтобы жидкостный сифон был заполнен водой.

7.3.4 Оптимизация режима работы атомно-абсорбционного спектрометра

Необходимо следовать инструкции изготовителя при подготовке прибора к работе.

После того как ток лампы, длина волны и поток газа отрегулированы и горелка зажжена, распыляют воду до установления стабильных показаний прибора.

Устанавливают величину абсорбции на нуль, распыляя нулевой раствор (7.3.2.1 или 7.3.2.2).

Выбирают демпферирование или время интегрирования для того, чтобы получить устойчивый сигнал, достаточный для выполнения требований к точностным критериям (5.1.1).

Регулируют пламя, чтобы оно было слегка обедненным горючим, а высота горелки была примерно на 1 см ниже светового пути. Поочередно распыляют градуировочный раствор наиболее концентрированный и нулевой, регулируя поток газа и положение горелки (горизонтальное, вертикальное и угловое) до тех пор, пока разность в величине абсорбции между этими градуировочными растворами не станет максимальной. Проверяют, чтобы спектрометр был точно выведен на нужную длину волны.

Оценивают критерии по 5.1.1 для того, чтобы убедиться, что прибор подготовлен для измерения.

7.3.5 Спектрометрические измерения

Устанавливают расширение шкалы так, чтобы наиболее концентрированный градуировочный раствор давал отклонение, близкое к полной шкале. Распыляют градуировочные растворы в возрастающем порядке, соответственно повторяя измерения до тех пор, пока каждый из них будет давать установленную точность, что указывает на стабильную работу прибора. Выбирают два градуировочных раствора: один, имеющий абсорбцию чуть ниже, чем испытуемый раствор, и другой — чуть выше. Распыляют эти растворы сначала в возрастающем порядке, а затем в убывающем, распыляя испытуемый раствор в середине, и в каждом случае измеряют величину абсорбции относительно воды. Снова распыляют полный набор градуировочных растворов. Следует признать, что эти способы не могут быть приняты для приборов с автоматической градуировкой только по двум градуировочным растворам. В этом случае не используют эти два «сэндвичевых» раствора для первичной градуировки, но их следует проанализировать попеременно с испытуемым раствором.

Распыляют градуировочные растворы многократно во время измерения серии. Очищают горелку, если результаты показывают снижение точности, вызванное загрязнением горелки.

Получают значение абсорбции каждого градуировочного раствора.

Получают значение абсорбции испытуемого раствора и среднее значение абсорбции раствора холостого опыта.

Переводят значения абсорбции испытуемого раствора и раствора холостого опыта в микрограммы никеля в миллилитре, используя градуировочный график (7.4).

7.4 Построение градуировочного графика

Необходимо готовить новый градуировочный график для каждой серии измерений, для каждой области ожидаемого содержания никеля.

Прежде чем строить график, необходимо определить концентрацию (действительное или кажущееся значение концентрации) нулевого раствора в градуировочной серии. Концентрацию получают нанесением на график значений абсорбции первых трех градуировочных растворов и экстраполяцией кривой на ось абсцисс. Это значение концентрации, выраженное в микрограммах никеля в миллилитре, прибавляют к значению концентрации каждого градуировочного раствора перед нанесением на градуировочный график.

Строят градуировочный график зависимости значений абсорбции градуировочных растворов от содержания никеля в микрограммах на миллилитр.

Сравнивают величину абсорбции двух «сэндвичевых» градуировочных растворов с графиком. Если эти два градуировочных значения не отклоняются от графика более чем допустимо точностными критериями, показания испытуемого раствора также допустимы.

8 Обработка результатов

8.1 Расчетный метод

Содержание массовой доли никеля W_{Ni}, %, определяют по следующей формуле

$$W_{Ni} = \frac{(g_0 - g_1)D100}{10^6} \times \frac{100}{m} = \frac{(g_0 - g_1)D}{100m}, \quad (1)$$

где g_0 — концентрация никеля в испытуемом растворе, определенная из градуировочного графика, мкг/мл;

g_1 — концентрация никеля в растворе контрольного опыта, мкг/мл;

D — коэффициент разбавления (7.3.1),

$D = 1$ — для образцов с предполагаемым содержанием никеля 0,1 % (по массовой доле) или менее;

$D = 5$ — для образцов с предполагаемым содержанием никеля более 0,1 %;

m — масса навески пробы.

8.2 Точность

Плановое испытание этого метода было выполнено 6—18 лабораториями для шести уровней содержания никеля, каждая лаборатория делала от 2 до 5 определений для каждого уровня. Другое испытание было проведено 13—19 лабораториями для семи уровней содержания никеля, каждая лаборатория делала два определения никеля для каждого уровня.

Полученные результаты обработаны статистически в соответствии с ИСО 5725.

Полученные данные показали логарифмическую зависимость между содержанием никеля, повторяемостью (сходимостью) и воспроизводимостью результатов анализа, как указано в таблице 2. Расчеты проводили по 10 сериям результатов для содержания никеля (по массовой доле) от 0,003 % до 0,95 %, соответствующих диапазону от 0,002 % до 0,5 % никеля, определяемого этим методом.

Таблица 2

Массовая доля никеля	Повторяемость r	Воспроизводимость R
0,002	0,0007	0,0010
0,005	0,0011	0,0019
0,01	0,0017	0,0031
0,02	0,0026	0,0049
0,05	0,0045	0,0091
0,10	0,0066	0,0146
0,20	0,0102	0,0233
0,50	0,0176	0,0435

Расхождение между двумя единичными результатами определения, полученными при испытании материала одним и тем же исполнителем, использующим одну и ту же аппаратуру и осуществляющим испытание в пределах короткого промежутка времени, может превышать значение повторяемости r в среднем не более чем в одном случае из 20 при обычном и правильном выполнении метода.

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами определения, полученными двумя исполнителями в разных лабораториях для идентичного испытуемого материала, может превышать значение воспроизводимости R в среднем не более чем в одном случае из 20 при обычном и правильном выполнении метода.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) используемый метод со ссылкой на настоящий стандарт;

b) результаты испытаний;

c) особенности, отмеченные при выполнении испытаний;

d) описание любых операций, не предусмотренных настоящим стандартом, или любых дополнительных операций, способных повлиять на результаты испытаний.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
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 14284:1996	IDT	ГОСТ Р ИСО 14284—2010 «Чугун и сталь. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты.		

УДК 669.14:620.196.2:006.354 ОКС 77.080.01 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: сталь, чугун, определение содержания никеля, спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 22.03.2011. Подписано в печать 04.04.2011. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 166 экз. Зак. 218.

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

gost.e-ecolog.ru