



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО
15353—
2014

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определения содержания олова.
Спектрометрический метод атомной абсорбции
в пламени (экстрагирование в виде Sn-SCN)

ISO 15353:2001
Steel and iron— Determination of tin content —
Flame atomic absorption spectrometric method (extraction as Sn-SCN)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт 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. № 648-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 15353:2001 «Сталь и чугун. Определение содержания олова. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени (экстрагирование в виде Sn-SCN)» (ISO 15353:2001 «Steel and iron— Determination of tin content —Flame atomic absorption spectrometric method (extraction as Sn-SCN)»).

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 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, 2014

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

СТАЛЬ И ЧУГУН

Определение содержания олова. Спектрометрический метод атомной абсорбции
в пламени (экстрагирование в виде Sn-SCN)Steel and iron— Determination of tin content —
Flame atomic absorption spectrometric method (extraction as Sn-SCN)

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает пламенный атомно-абсорбционный спектрометрический метод определения олова в стали и чугунах.

Метод применим для определения массовой доли олова в диапазоне от 0,001 % до 0,1 %

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты¹:

ИСО 648:1977 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой (ISO 648:1977, Laboratory glassware – One-mark 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 условия 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: Основные положения 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 измерений (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 измерений (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)

ИСО 14284:1996 Сталь и чугун. Отбор и подготовка образцов для определения химического состава (ISO 14284:1996, Steel and iron – Sampling and preparation of samples for the determination of the chemical composition)

3 Сущность метода

Настоящий метод основан на растворении исследуемой пробы в соляной и азотной кислотах, образовании Sn-SCN-комплекса и экстракции комплекса в 4-метил-2-пентанон (изобутил метилкетон).

Полученный органический раствор распыляют в пламя динитрооксид – ацетилен и выполняют спектрометрическое измерение значения поглощения излучения, испускаемого лампой с полым катодом на олово, свободными атомами олова при длине волны 543 нм.

4 Реактивы

При проведении анализа, если не указано иное, используют реактивы только установленной аналитической степени чистоты.

4.1 Если нет других указаний, используют дистиллированную воду, дополнительно очищенную перегонкой или другим способом.

- 4.2 Соляная кислота (HCl), $\rho \approx 1,19 \text{ г/см}^3$.
 4.3 Соляная кислота, разбавленная 1:1.
 4.4 Азотная кислота (HNO₃), $\rho \approx 1,40 \text{ г/см}^3$.
 4.5 Муравьиная кислота (HCOOH), $\rho \approx 1,21 \text{ г/см}^3$.
 4.6 Соляная кислота (HCl), разбавленная 1:24.
 4.7 Аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆).

4.8 Калий роданистый, раствор.

25 г калия роданистого (KSCN) растворяют в дистиллированной воде (4.1), разбавляют до 50 см³ и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

4.9 4-метил-2-пентанон (изобутил метил кетон), (CH₃)₂CHCH₂COCH₃.

4.10 Промывной раствор.

45 г аскорбиновой кислоты (4.7) и 25 г калия роданистого растворяют в 500 см³ соляной кислоты (4.6). Раствор готовят непосредственно перед использованием.

4.11 Олово, стандартный раствор

4.11.1 Основной раствор, содержащий 1 г/дм³ олова.

Взвешивают (с точностью 0,0001 мг) 0,25 г олова металлического, с массовой долей олова не менее 99,9 %. Помещают навеску в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют ее, при умеренном нагревании, в 20 см³ соляной кислоты (4.2) и 5 см³ азотной кислоты (4.4). Немедленно удаляют стакан с горячей плиты после полного растворения олова и оставляют до охлаждения раствора. Количественно переносят раствор в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см³, содержащую 100 см³ соляной кислоты (4.2). Разбавляют до метки водой и перемешивают раствор.

1 см³ этого основного раствора содержит 1 мг олова.

4.11.2 Стандартный раствор А, содержащий 50 мг/дм³ олова.

Переносят 25 см³ основного раствора (4.11.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 500 см³ и добавляют 90 см³ соляной кислоты (4.2). Разбавляют раствор водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого стандартного раствора содержит 0,05 мг олова.

4.11.3 Стандартный раствор В, содержащий 5 мг/дм³ олова.

Помещают 25 см³ стандартного раствора А (4.11.2) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 см³ и добавляют 50 см³ соляной кислоты (4.2). Разбавляют раствор водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 0,005 мг олова.

4.12 Железо, не содержащее олова (допустимо менее 0,0001 % олова).

4.13 Раствор для оптимизации работы атомно-абсорбционного спектрометра.

4 г аскорбиновой кислоты (4.7) растворяют в 40 см³ соляной кислоты (4.6). В охлажденный раствор добавляют 3 см³ основного стандартного раствора олова (4.11.1). Выполняют операции в точном соответствии с 7.3.2, но помещают органическую фазу в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки 4-метил-2-пентанолом (4.9) и перемешивают. Раствор остается стабильным несколько недель, если колба надежно закрыта.

5 Аппаратура

Вся мерная стеклянная посуда должна быть класса А в соответствии с ИСО 648 или ИСО 1042, в зависимости от того, что требуется.

Используют обычное лабораторное оборудование, а также следующую аппаратуру.

5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр, снабженный лампой с полым катодом на олово, запасы ацетилена и динитрооксида, не содержащие воды масла и достаточно чистые, чтобы образовать устойчивый чистый красный факел пламени.

Атомно-абсорбционный спектрометр считается пригодным к использованию, если после оптимизации режима работы по 7.3.5 значения предела обнаружения и характеристической концентрации будут соответствовать значениям, определенным изготовителем прибора и критериям точности, установленным в 5.1.1 – 5.1.3. Кроме этого желательно, чтобы прибор удовлетворял дополнительным требованиям, приведенным в 5.1.4

5.1.1 Предел минимальной (кратковременной) стабильности

Стандартное отклонение 10 значений абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора не должно превышать 1,5 % средней абсорбции этого раствора.

5.1.2 Предел обнаружения

Предел обнаружения вычисляют как утроенное стандартное отклонение 10 значений абсорбции раствора, содержащего соответствующий элемент с выбранным уровнем концентрации, имеющим значение абсорбции чуть выше, чем нулевой раствор. Предел обнаружения олова в матрице

подобной конечному анализируемому раствору навески пробы, должен быть менее $0,1 \text{ мкг/см}^3$ олова в органическом растворе.

5.1.3 Линейность градуировочного графика

Наклон градуировочного графика для верхних 20 % концентрационной области (выраженный как изменение в абсорбции) не должен быть менее 0,7 значений наклона для нижних 20 % концентрационной области, определенного таким же способом. Для приборов с автоматической градуировкой получают показания абсорбции, используя 2 или более стандартов, при этом выше указанные требования к линейности графика должны выполняться.

5.1.4 Характеристическая концентрация

Характеристическая концентрация олова в матрице, аналогичной конечному анализируемому раствору навески пробы, должна быть менее $0,4 \text{ мкг/см}^3$ олова в органическом растворе.

5.2 Вспомогательное оборудование

Для оценки критериев по 5.1 и для всех последующих измерений следует использовать ленточный самописец и (или) цифровое считывающее устройство.

Расширение шкалы может быть использовано до тех пор, пока наблюдаемый шум не превысит погрешности считывающего устройства и всегда рекомендуется использовать при значениях абсорбции ниже 0,1. Если необходимо использовать расширение шкалы, а прибор не имеет устройства для определения значения коэффициента расширения шкалы, это значение может быть рассчитано простым делением значений абсорбции соответствующего раствора, полученных с расширением и без расширения шкалы.

6 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 14284 или другими подходящими национальными стандартами на сталь

7 Проведение анализа

7.1 Аналитическая навеска

Аналитическую навеску взвешивают в соответствии с данными таблицы 1, с точностью близкой к $0,0001 \text{ г}$.

Таблица 1 Аналитическая навеска

Ожидаемая массовая доля олова, %	Аналитическая навеска, г
От 0,001 до 0,025	1
Св. 0,025 до 0,05	0,5
Св. 0,05 до 0,1	0,25

7.2 Холостой опыт

Параллельно с анализом исследуемой пробы проводят холостой опыт. Холостой опыт проводят в тех же условиях, используя ту же методику, те же количества всех необходимых реактивов за исключением навески исследуемой пробы.

7.3 Определение

7.3.1 Приготовление анализируемого раствора

Навеску исследуемой пробы (7.1) помещают в стакан вместимостью 250 см^3 , добавляют 20 см^3 соляной кислоты (4.3) и 5 см^3 азотной кислоты (4.4), накрывают стакан крышкой и осторожно нагревают. После полного растворения навески стакан немедленно удаляют с горячей плиты и охлаждают раствор. Обмывают крышку водой и добавляют 5 см^3 муравьиной кислоты (4.5). Осторожно нагревают стакан (без крышки) до прекращения реакции, после этого стакан немедленно удаляют с горячей плиты и разбавляют раствор 20 см^3 соляной кислоты (4.6). Добавляют 4 г аскорбиновой кислоты (4.7) и растворяют ее при умеренном нагревании. После растворения немедленно удаляют стакан с горячей плиты и охлаждают до комнатной температуры.

7.3.2 Экстракция

Раствор образца количественно переносят в делительную воронку вместимостью 125 см^3 и разбавляют соляной кислотой (4.6) до 60 см^3 . Добавляют 5 см^3 раствора роданистого калия (4.8) и 10 см^3 4-метил-2-пентанона (изобутил метил кетона) (4.9). Энергично встряхивают воронку в течение 60 с. Дают фазам полностью разделиться, обычно для этого достаточно 5 мин, но в случае образцов, содержащих графит, или элементов, выпадающих в осадок, процесс может длиться от 15 мин до 20 мин. Водную фазу отбрасывают. Добавляют 50 см^3 промывного раствора (4.10) и энергично встряхивают воронку в течение 120 с. Дают фазам полностью разделиться, водную фазу отбрасывают. Нет необходимости количественно отделять органическую фазу. Отбрасывают примерно $0,5 \text{ см}^3$ раствора, содержащего обе фазы. Обязательно следует удалить всю воду из

ствола делительной воронки. Органическую фазу фильтруют через сухую быстро фильтрующую фильтровальную бумагу в сухую мерную колбу вместимостью 10 см³. Колбу закрывают. Раствор устойчив в течение 24 час.

7.3.3 Приготовление градуировочных растворов

В серию из 6 стаканов вместимостью 250 см³ вносят железо (4.12) и стандартные растворы олова (4.11.2 и 4.11.3) в соответствии с таблицы 2. Операции выполняют точно в соответствии с 7.3.1 и 7.3.2.

Таблица 2 Градуировочные растворы

Железо, не содержащее олова (4.12), г	Объем стандартного раствора олова (4.11.3), см ³	Объем стандартного раствора олова (4.11.2), см ³	Содержание олова в конечном анализируемом растворе, мкг
1,0	0	—	0
1,0	1	—	5
1,0	2	—	10
1,0	—	1	50
1,0	—	2	100
1,0	—	5	250
0,5	—	0	0
0,5	—	2	100
0,5	—	2,5	125
0,5	—	3	150
0,5	—	4	200
0,5	—	5	250
0,25	—	0	0
0,25	—	2	100
0,25	—	3	150
0,25	—	4	200
0,25	—	5	250
0,25	—	6	300

7.3.4 Настройка атомно-абсорбционного спектрометра

Параметры приведены в таблице 3.

7.3.5 Оптимизация режима работы атомно-абсорбционного спектрометра.

Необходимо соблюдать рекомендации изготовителя при подготовке прибора к работе. Когда это показано, распыляют 4-метил 2 пентанон (4.9). Прибор регулируют, пока не получают максимальный сигнал при распылении оптимизирующего раствора (4.13). Продолжают распыление 4-метил 2 пентанона (4.9), пока не убедятся, что прибор готов к измерениям. Оценивают инструментальные критерии (5.1.1 – 5.1.3) и дополнительную характеристику, по 5.1.4, для гарантии того, что прибор готов к измерениям.

Таблица 3 Инструментальные параметры

Тип лампы	С полым катодом на олово
Длина волны	224,6 нм
Пламя	Динитрооксид–ацетилен, восстановительное. Высота красного факела пламени, отрегулированного на максимальную чувствительность по олову, должна быть примерно 20 мм
Ток лампы	По рекомендации изготовителей
Ширина щели	То же
Корректор фона	Не требуется

7.3.6 Спектрометрические измерения

Измерение абсорбции начинают с распыления наименее концентрированного градуировочного раствора. Далее продолжают измерение двух или трех растворов анализируемых образцов с неизвестным содержанием олова, затем следующий (в возрастающем порядке) градуировочный раствор, еще два или более раствора анализируемых образцов, с неизвестным содержанием олова, и т.д. Таким образом, все растворы неизвестных анализируемых образцов будут измерены в тот же самый период времени, что и градуировочные растворы. Такой порядок измерения исключает возможность дрейфа прибора между измерениями градуировочных растворов и неизвестными анализируемыми растворами.

8 Построение градуировочного графика

Необходимо строить отдельный градуировочный график для каждой серии измерений. При использовании чистых металлов и реактивов нулевой раствор должен давать несущественно малые показания абсорбции, не принимаемые в расчет из-за небольшой разницы. В этом случае строят градуировочный график, откладывая среднее значение абсорбции градуировочных растворов на осях координат относительно содержания в мкг/см³ олова в растворах. Если нулевой раствор имеет значительную абсорбцию, то требуется более полная процедура. В этом случае массу олова m_2 в нулевом растворе рассчитывают по формуле

$$m_2 = m_1 \times A_2 / A_1 - A_2,$$

где

m_1 – масса олова, в микрограммах, добавленная к первому градуировочному раствору;

A_2 – значение абсорбции нулевого раствора;

A_1 – значение абсорбции первого градуировочного раствора.

Установленное значение m_2 добавляют к каждой номинальной градуировочной массе для получения градуировочного графика, проходящего через начало координат.

9 Обработка результатов

9.1 Расчетный метод

Содержание олова находят по градуировочному графику в растворе холостого опыта (7.2) и анализируемых растворах, используя измеренные величины абсорбции этих растворов. Содержание олова, найденное в растворе холостого опыта, вычитают из результатов анализируемых растворов.

Массовую долю олова w , %, вычисляют по формуле

$$w = m_{Sn}/m \times 10^4,$$

где

m_{Sn} – содержание олова, мкг, в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику;

m – масса навески пробы, г.

9.2 Прецизионность

Запланированные испытания этого метода были выполнены в десяти лабораториях, на девяти уровнях содержания олова, каждая лаборатория проводила по три определения содержания олова (см. примечания 1 и 2) для каждого уровня/

Используемые испытываемые образцы перечислены в таблице А1.

Полученные результаты обработаны статистически в соответствии с требованиями стандартов ИСО 5725-1, ИСО 5725-2 и ИСО 5725-3.

Полученные данные показывают логарифмическую зависимость между содержанием олова, повторяемостью (r), воспроизводимостью (R_w и R) и результатами испытаний, как суммировано в таблице 4. Графическое представление данных показано на рисунке В.1.

Таблица 4 – Повторяемость и воспроизводимость

Массовая доля олова, %	Предел повторяемости, г	Пределы воспроизводимости,	
		R_w	R
0,001	0,00023	0,00020	0,00039
0,003	0,00042	0,00042	0,00077
0,007	0,00066	0,00074	0,0013
0,010	0,00080	0,00094	0,0016
0,020	0,0012	0,0015	0,0025
0,030	0,0014	0,0020	0,0033
0,060	0,0021	0,0031	0,0051
0,090	0,0026	0,0041	0,0065
0,10	0,0027	0,0042	0,0069

Примечания

1 Два из трех определений были выполнены в условиях повторяемости как установлено в ИСО 5725-1, т.е. один аналитик, одна и та же аппаратура, идентичные условия выполнения операций, один градуировочный график и минимальный промежуток времени.

2 Третье определение было выполнено в разное время (в другой день) аналитиком, аналогичным указанному в первом примечании, при использовании той же аппаратуры, но с новым градуировочным графиком.

3 Из результатов, полученных в первый день, рассчитаны повторяемость (r) и воспроизводимость (R) по процедуре, установленной в ИСО 5725-2. Из результатов, полученных в первый и второй дни, рассчитана внутрилабораторная воспроизводимость (R_w) по процедуре, установленной в ИСО 5725-3.

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

- всю информацию необходимую для идентификации образца, лаборатории и данных анализа;
- использованный метод со ссылкой на ИСО 15353;
- результаты и форму, в которой они представлены;
- особенности, замеченные в ходе анализа;
- операции, не предусмотренные в настоящем стандарте, или любые необязательные операции, которые могут повлиять на результаты анализа.

Приложение А
(справочное)

Дополнительная информация к международному испытанию

В таблице 4 приведены результаты международных аналитических испытаний, выполненных в 1994 – 1996 г.г. на девяти образцах стали в шести странах, проведенных в десяти лабораториях.

Результаты испытаний были сообщены в документе ISO/TC 17/SC 1 N 1147. Графическое представление данных прецизионности дано в приложении В.

Образцы, использованные в испытаниях, указаны в таблице А.1.

Таблица А.1 – Испытуемые образцы

Массовая доля олова, %				Прецизионность		
Образец	Аттес-товано	Найдено ^a		Предел повторяемости г	Пределы воспроизводимости	
		w_{Sn1}	w_{Sn2}		R_w	R
NIST 2166 (низколегированная сталь)	0,0010	0,0008	0,00080	0,00023	0,00020	0,00039
JK 8F (высоколегированная сталь)	0,0027	0,0027	0,0027	0,00042	0,00042	0,00077
JSS 168-5 (низколегированная сталь)	0,007	0,0071	0,0071	0,00066	0,00074	0,0013
ECRM 187-1 (низколегированная сталь)	0,011	0,0108	0,0108	0,00080	0,00094	0,0016
ECRM 185-1 (легированная сталь)	0,0212	0,0211	0,0211	0,0015	0,0012	0,0025
CMSI 1251 (подшипниковая сталь)	0,0273	0,0268	0,0268	0,0020	0,0014	0,0033
A13-Vaskut (низколегированная сталь)	0,060	0,0644	0,0638	0,0021	0,0031	0,0051
BSC-CRM 455/1 (углеродистая сталь)	0,085	0,0857	0,0854	0,0026	0,0041	0,0065
ECRM 289-1 (высоколегированная сталь)	0,111	0,1145	0,1143	0,0031	0,0049	0,0078
a w_{Sn1} = общее среднее из результатов, полученных в течение одного дня w_{Sn2} = общее среднее, из результатов, полученных в разные дни						

Приложение В
(справочное)

Графическое представление данных прецизионности

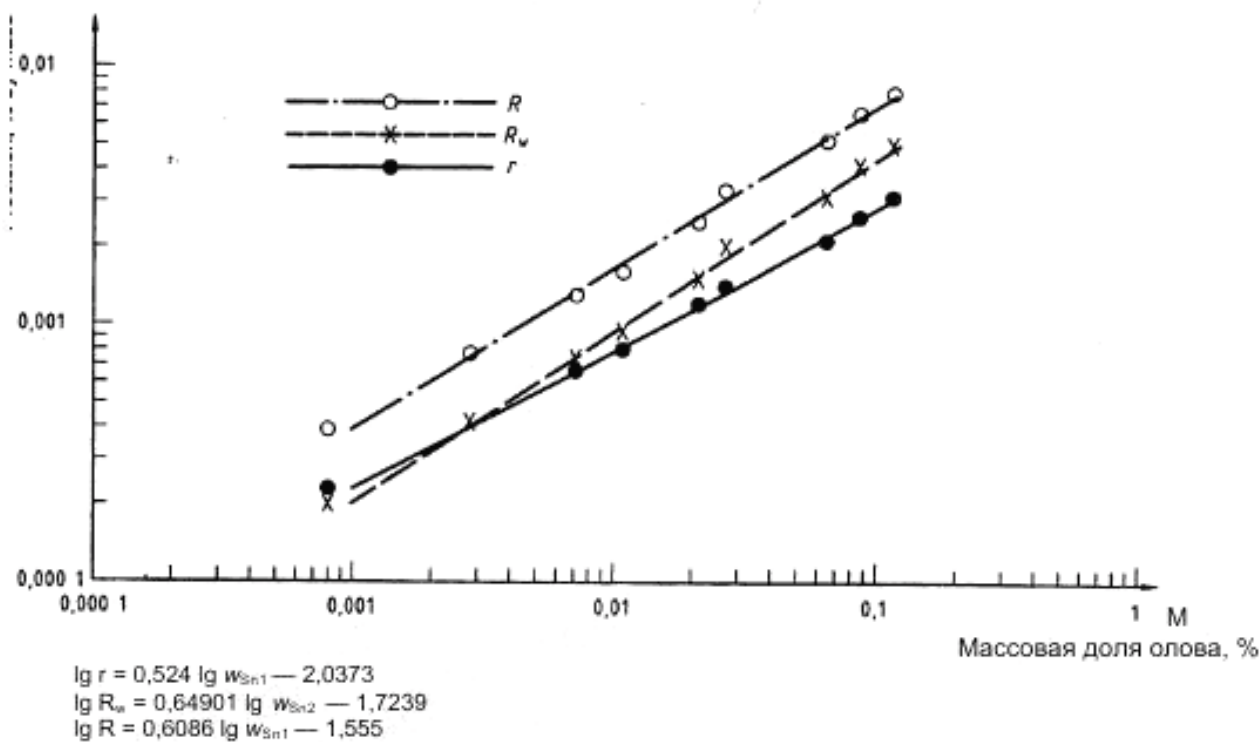
Прецизионность,
массовая доля, %

Рисунок В.1 — Графическое представление данных прецизионности

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 648:1977	IDT	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 использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - IDT – идентичные стандарты.		

Подписано в печать 01.12.2014. Формат 60х84⁵/₈.

Усл. печ. л. 1,40. Тираж 33 экз. Зак. 4783.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru