
**Руды железные. Определение
содержания кобальта. Атомно-
абсорбционный метод с возбуждением
в пламени**

*Iron ores — Determination of cobalt — Flame atomic absorption
spectrometric method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11533:2009

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/107ef33e-4563-41b2-9615-
da534cdfc054/iso-11533-2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/107ef33e-4563-41b2-9615-da534cdfc054/iso-11533-2009)

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 11533:2009(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или вывести на экран, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на загрузку интегрированных шрифтов в компьютер, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe – торговый знак фирмы Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General info файла; параметры создания PDF были оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами-членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просьба проинформировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11533:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/107ef33e-4563-41b2-9615-da534cdfc054/iso-11533-2009>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2009

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Принцип	1
4 Реактивы	2
5 Аппаратура.....	2
6 Отбор проб и пробы	3
6.1 Лабораторная проба	3
6.2 Подготовка предварительно высушенных проб	4
7 Проведение испытания	4
7.1 Количество определений.....	4
7.2 Навеска (проба) для анализа.....	4
7.3 Холостой опыт и контрольное испытание	4
7.4 Определение.....	4
7.4.1 Разложение пробы	4
7.4.2 Обработка остатка	5
7.4.3 Обработка соединенного фильтрата и смывов.....	5
7.4.4 Подготовка серии градуировочных растворов.....	5
7.4.5 Регулировка атомно-абсорбционного спектрометра.....	6
7.4.6 Атомно-абсорбционные измерения	6
8 Обработка результатов	6
8.1 Расчет массовой доли кобальта	6
8.2 Общие положения по интерпретации результатов	7
8.2.1 Повторяемость и воспроизводимость	7
8.2.2 Определение аналитического результата.....	7
8.2.3 Межлабораторная прецизионность (воспроизводимость).....	7
8.2.4 Проверка правильности.....	8
8.2.5 Расчет конечного результата	9
8.3 Коэффициент пересчета на оксид кобальта.....	9
9 Протокол испытания.....	9
Приложение А (нормативное) Последовательность операций процедуры принятия аналитических значений для опытных образцов.....	10
Приложение В (информативное) Вывод уравнений повторяемости и воспроизводимости	11
Приложение С (информативное) Данные по прецизионности, полученные во время международных аналитических исследований	12

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) представляет собой всемирную федерацию, состоящую из национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов обычно ведется Техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в теме, для решения которой образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые Техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75 % комитетов-членов, участвовавших в голосовании.

Внимание обращается на тот факт, что отдельные элементы данного документа могут составлять предмет патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию каких-либо или всех подобных патентных прав.

ISO 11533 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 102, *Железная руда и железо прямого восстановления*, Подкомитетом SC 2, *Химический анализ*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 11533:1996) после технического пересмотра.

Руды железные. Определение содержания кобальта. Атомно-абсорбционный метод с возбуждением в пламени

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Настоящий международный стандарт может включать опасные материалы, операции и оборудование. Настоящий международный стандарт не ставит целью описать все вопросы безопасности, связанные с его использованием. Пользователь настоящего международного стандарта сам несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья и определение применимости регламентных ограничений перед использованием его положений.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод пламенной атомно- абсорбционной спектроскопии для определения массовой доли кобальта в железных рудах.

Настоящий метод применим к природным железным рудам, железнорудным концентратам и агломератам, включая аглоспеки, с массовой долей кобальта в диапазоне от 0,000 7 % до 0,06 %.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы обязательны для применения данного документа. Для датированных ссылок применяется только указанное издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание указанного документа (включая все изменения).

ISO 648, *Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой*

ISO 1042, *Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой*

ISO 3082, *Руды железные. Процедуры отбора и подготовки образцов*

ISO 3696, *Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытания*

ISO 7764, *Руды железные. Подготовка предварительно высушенных проб для химического анализа*

3 Принцип

Пробу для анализа подвергают разложению с помощью обработки соляной, азотной, серной и фтористоводородной кислотами. Раствор выпаривают досуха, затем растворяют и фильтруют.

Остаток прокаливают, затем посредством обработки фтористоводородной кислотой и выпаривания досуха удаляют диоксид кремния. Остаток сплавляют с карбонатом натрия. Охлажденный плав растворяют в соляной кислоте и смешивают с исходным фильтратом.

Железо экстрагируют с помощью изобутилацетата. Водную фазу выпаривают с тем, чтобы уменьшить объем, подкисляют азотной кислотой и доводят до объема.

Полученный раствор распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени атомно-абсорбционного спектрометра.

Полученные значения оптической плотности кобальта сравнивают со значениями, полученными для градуировочных растворов.

4 Реактивы

В процессе анализа используют только реактивы признанной аналитической чистоты и только воду, соответствующую классу 2 по ISO 3696.

- 4.1 Карбонат натрия (Na_2CO_3), безводный.
- 4.2 Соляная кислота, ρ от 1,16 г/мл до 1,19 г/мл.
- 4.3 Соляная кислота, ρ от 1,16 г/мл до 1,19 г/мл, разбавленный в соотношении 1 + 1.
- 4.4 Азотная кислота, ρ 1,4 г/мл.
- 4.5 Фтористоводородная кислота, ρ 1,13 г/мл, 40 % (по массе), или ρ 1,185 г/мл, 48 % (по массе).
- 4.6 Серная кислота, ρ 1,84 г/мл, разбавленный в соотношении 1 + 1.
- 4.7 Изобутилацетат.
- 4.8 Фоновый раствор натрия.

Растворяют 15 г карбоната натрия (4.1) в 50 мл воды. Медленно при помешивании добавляют 25 мл соляной кислоты (4.2). Нагревают, чтобы удалить диоксид углерода, затем охлаждают. Разбавляют до 250 мл и перемешивают.

4.9 Стандартные растворы кобальта.

4.9.1 Исходный раствор, 1 000 мкг Со/мл.

Растворяют 1,000 г металлического кобальта [чистотой > 99,5 % (по массе)] при нагревании в 30 мл соляной кислоты (4.2). Добавляют 5 мл азотной кислоты (4.4) и нагревают, чтобы вытеснить оксиды азота. Охлаждают, разбавляют водой до 1 000 мл в мерной колбе с одной меткой и перемешивают.

4.9.2 Стандартный раствор А, 25 мкг Со/мл.

Переносят 25 мл исходного раствора кобальта (4.9.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1 000 мл. Доводят водой до объема и перемешивают.

4.9.3 Стандартный раствор В, 200 мкг Со/мл.

Переносят 50 мл исходного раствора кобальта (4.9.1) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 250 мл. Доводят водой до объема и перемешивают.

5 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, включая пипетки с одной меткой и мерные колбы с одной меткой соответствующие техническим условиям ISO 648 и ISO 1042, соответственно, а также следующее.

- 5.1 Делительные воронки, вместимостью 100 мл.
- 5.2 Платиновые тигли, вместимостью 30 мл.

5.3 Атомно-абсорбционный спектрометр, с воздушно-ацетиленовой горелкой.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Во избежание рисков возможного взрыва следует соблюдать инструкции изготовителя по зажиганию и гашению воздушно-ацетиленового пламени. При работе с пламенем следует пользоваться затемненными защитными очками.

Применяемый в настоящем методе атомно-абсорбционный спектрометр должен удовлетворять следующим критериям:

- a) **Минимальная чувствительность:** оптическая плотность градуировочного раствора кобальта концентрацией 4 мкг/мл, измеряемая в пламени с длиной оптического пути 10 см при длине волны 240,7 нм, должна составлять не менее 0,20, а оптическая плотность градуировочного раствора кобальта концентрацией 32 мкг/мл, измеряемая в пламени с длиной оптического пути 10 см при длине волны 252,2 нм, должна составлять не менее 0,60, при условии, что не используются возможности масштабного расширения.
- b) **Линейность графика:** угол наклона градуировочной кривой, охватывающей 20 % верхней части диапазона концентраций, (выражаемый как изменение оптической плотности) должен составлять не менее 0,7 от значения угла наклона 20 % нижней части диапазона концентраций, определенного таким же способом.
- c) **Минимальная стабильность:** стандартное отклонение оптической плотности самого концентрированного градуировочного раствора и стандартное отклонение оптической плотности нулевого градуировочного раствора, рассчитанные по минимальному количеству 10 повторных измерений, должны составлять не более 1,5 % и 0,5 % соответственно от среднего значения оптической плотности самого концентрированного градуировочного раствора.

Для оценки критериев а), b) и c) и для всех последующих измерений рекомендуется применение ленточного самописца и/или цифрового считывающего устройства.

ПРИМЕЧАНИЕ Параметры используемых приборов могут варьироваться. Следующие параметры были успешно применены в нескольких лабораториях и могут быть использованы для руководства. Растворы были распылены в воздушно-ацетиленовом пламени.

Лампа с полым катодом, мА	7
Длина волны, нм	240,7 252,2
Скорость потока воздуха, л/мин	20
Скорость потока ацетилена, л/мин	5

В системах, где показанные значения для расхода газа не применяются, можно руководствоваться соотношением расхода газов.

Критерии b) и c) следует определять по отдельности при длинах волн в 240,7 нм и 252,2 нм.

6 Отбор проб и пробы

6.1 Лабораторная проба

Для анализа используют лабораторную пробу с размером частиц, проходящих через сито 100 мкм, которую отбирают и готовят в соответствии с ISO 3082. В случае руд со значительным содержанием химически связанной воды или окисляющихся соединений используют размер частиц, проходящих через сито 160 мкм.

ПРИМЕЧАНИЕ Руководство по руде со значительным содержанием химически связанной воды и окисляющихся соединений включено в ISO 7764.

6.2 Подготовка предварительно высушенных проб

Тщательно перемешивают лабораторную пробу и с помощью отбора множественных точечных проб получают пробу для анализа, которая является репрезентативной для всего содержимого емкости. Высушивают пробу при температуре $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, как установлено в ISO 7764. (Это и будет предварительно высушенная проба.)

7 Проведение испытания

7.1 Количество определений

Проводят не менее двух параллельных анализов в соответствии с Приложением А, независимо, на одной предварительно высушенной пробе.

ПРИМЕЧАНИЕ Выражение «независимо» означает, что предшествующий(е) результат(ы) не влияют на второй и любой последующий результат. Для настоящего конкретного аналитического метода данное условие подразумевает, что повторение процедуры осуществляется либо одним и тем же оператором, но в другое время, либо другим оператором, включая в обоих случаях необходимую повторную градуировку.

7.2 Навеска (проба) для анализа

Отбирают несколько точечных проб, берут навеску с точностью до 0,000 2 г, приблизительно 2 г предварительно высушенного опытного образца, полученного в соответствии с 6.2.

Во избежание повторного поглощения влаги пробу следует отбирать и взвешивать быстро.

7.3 Холостой опыт и контрольное испытание

В каждом прогоне параллельно с анализом проб(ы) руды при тех же условиях следует выполнять один холостой опыт и один анализ аттестованного стандартного образца руды такого же типа. Предварительно высушенную навеску аттестованного стандартного образца следует готовить, как установлено в 6.2.

Аттестованный стандартный образец должен быть такого же типа, как и подлежащая анализу проба, а характеристики обоих материалов должны быть достаточно схожими, чтобы в обоих случаях не было необходимости вносить значительные изменения в методику анализа.

При одновременном анализе нескольких проб значение для холостой пробы может быть задано по одному испытанию при условии, что методика будет одинаковой, а используемые реактивы взяты из одних и тех же бутылей для реактивов.

При одновременном проведении анализа на нескольких пробах руды одного и того же типа можно использовать аналитическое значение одного аттестованного стандартного образца.

7.4 Определение

7.4.1 Разложение пробы

Помещают навеску (7.2) в химический стакан вместимостью 250 мл. Увлажняют несколькими миллилитрами воды, добавляют 50 мл соляной кислоты (4.2), накрывают часовым стеклом и греют при температуре 95 °C в течение 1 часа.

Если после такого вываривания количество нерастворенного остатка велико, то температуру нагревательной плитки поднимают до 105 °C и продолжают нагрев, избегая кипячения.

Добавляют 5 мл азотной кислоты (4.4) и 0,5 мл серной кислоты (4.6) и нагревают при температуре 105 °C в течение 15 минут. Сдвигают часовое стекло так, чтобы образовался зазор приблизительно 5 мм, и добавляют 1 мл фтористоводородной кислоты (4.5). Выпаривают досуха и нагревают еще в течение 15 мин.

Добавляют 20 мл соляной кислоты (4.3) и осторожно нагревают, чтобы растворить растворимые соли. Промывают часовое стекло и стенки химического стакана. Фильтруют раствор через бумажный фильтр высокой плотности (максимальный диаметр 11 см) в химический стакан вместимостью 250 мл. Из химического стакана удаляют все налипшие частицы палочкой с резиновым наконечником и промывают бумагу и остаток несколькими минимальными объемами теплой соляной кислоты (4.3) до тех пор, пока на бумаге не останется видимых пятен ржавчины, затем промывают теплой водой. Фильтрат сохраняют.

7.4.2 Обработка остатка

Помещают бумагу и остаток в платиновый тигель (5.2). Поставив тигель на нагревательную плитку приблизительно на 20 мин, выпаривают основную часть воды из бумажного фильтра. Озоляют фильтровальную бумагу при 600 °С в течение 30 мин, затем прокаливают при 850 °С в течение 60 мин. Охлаждают и добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты (4.5) и 0,5 мл серной кислоты (4.6). Выпаривают досуха на нагревательной плитке при 200 °С. Добавляют 300 мг карбоната натрия (4.1) и сплавляют при температуре 900 °С в течение 30 мин. Растворяют охлажденный сплав посредством нагревания с 10 мл соляной кислоты (4.3) на нагревательной плитке.

7.4.3 Обработка соединенного фильтрата и смывов

Выпаривают фильтрат (7.4.1) и смывы до объема от 5 мл до 10 мл.

Добавляют 20 мл соляной кислоты (4.2). Добавляют раствор обработанного остатка (7.4.2), используя 2 мл соляной кислоты (4.3) струей из промывочной бутылки для ополаскивания тигля.

Переносят полученное в делительную воронку (5.1), используя от 5 мл до 7 мл соляной кислоты (4.3) струей из промывочной бутылки. Добавляют 25 мл изобутилацетата (4.7) и энергично встряхивают в течение 1 минуты. Отстаивают до полного разделения слоев, затем сливают нижний водный слой в химический стакан вместимостью 250 мл, оставив 0,5 мл водного слоя. Добавляют 5 мл соляной кислоты (4.2) и сливают через трубку с краном 1 мл. Энергично встряхивают в течение 30 с, дают слоям разделиться, затем сливают весь нижний водный слой в химический стакан. Органический слой, содержащий экстрагированное железо, отбраковывают.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/107ef33e-4563-41b2-9615->

Возвращают водный раствор в делительную воронку с помощью 2 мл соляной кислоты (4.3) струей из промывочной бутылки и повторяют операцию экстрагирования изобутилацетатом, описанную выше.

Выпаривают водную фазу, содержащуюся в химическом стакане до приблизительно 5 мл.

Ополаскивают стенки химического стакана 5 мл воды. Добавляют 5 мл азотной кислоты (4.4). Переливают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до объема водой.

7.4.4 Подготовка серии градуировочных растворов

Готовят серию градуировочных растворов, которые будут соответствовать массовой доле кобальта, ожидаемой в пробе. Для диапазона массовых долей кобальта от 0,000 7 % до 0,010 0 % используют стандартный раствор А (4.9.2). Для диапазона массовых долей кобальта от 0,010 0 % до 0,06 % используют стандартный раствор В (4.9.3).

Переливают порции объемом 2 мл 4 мл; 6 мл и 8 мл соответствующего стандартного раствора в мерные колбы с одной меткой вместимостью 50 мл. Добавляют 5 мл фоновых растворов натрия (4.8), 5 мл азотной кислоты (4.4) и 5 мл соляной кислоты (4.3). Доводят до объема каждый раствор водой и перемешивают. Готовят нулевой градуировочный раствор, налив 5 мл фоновых растворов натрия (4.8), 5 мл азотной кислоты (4.4) и 5 мл соляной кислоты (4.3) в мерную колбу с одной меткой вместимостью 50 мл. Доводят до объема водой и перемешивают.

Охватываемый диапазон кобальта может варьироваться в зависимости от используемого прибора. Необходимо обратить внимание на минимальные критерии, приведенные в 5.3. При применении приборов с высокой чувствительностью можно использовать меньшие аликвотные количества стандартных растворов. В этом случае концентрации в Таблице 1 необходимо соответственно откорректировать.

7.4.5 Регулировка атомно-абсорбционного спектрометра

Для получения минимальной оптической плотности устанавливают длину волны для кобальта (240,7 нм для массовой доли кобальта менее чем 0,010 0 %, 252,2 нм для массовой доли кобальта в диапазоне от 0,010 0 % до 0,06 %). Устанавливают соответствующую горелку и зажигают воздушно-ацетиленовое пламя в соответствии с инструкциями изготовителя. Через 10 мин предварительного нагрева горелки регулируют подачу топлива и положение горелки для получения максимальной оптической плотности при одновременном распылении градуировочного раствора с самой высокой концентрацией (см. 7.4.4) и производят оценку по критериям из 5.3.

Распыляют воду и градуировочный раствор, чтобы установить, что показание оптической плотности не смещается, затем устанавливают исходное показание для воды на нулевую оптическую плотность.

7.4.6 Атомно-абсорбционные измерения

Распыляют градуировочные растворы (4.11) и конечный анализируемый раствор в порядке возрастания оптической плотности, начиная с разбавленного раствора холостой пробы и нулевого градуировочного раствора и распыляя конечный анализируемый раствор в определенном месте в серии растворов. После каждого раствора распыляют воду и записывают показания оптической плотности после получения стабильных откликов.

Измерения повторяют как минимум дважды и усредняют показания. Получают результирующую оптическую плотность посредством вычитания оптической плотности нулевого градуировочного раствора. Таким же образом посредством вычитания оптической плотности разбавленного раствора холостой пробы получают оптическую плотность конечного анализируемого раствора.

Строят градуировочную кривую, нанося результирующие значения оптической плотности градуировочных растворов против концентраций в микрограммах кобальта на миллилитр (см. Таблицу 1).

С помощью градуировочной кривой по значениям оптической плотности конечного анализируемого раствора получают микрограммы кобальта на миллилитр.

Таблица 1 — Градуировочные растворы

Номер раствора	Стандартный раствор А (4.9.2)	Стандартный раствор В (4.9.3)	Концентрация кобальта мкг/мл
	мл	мл	
0	0	0	0
1	2	—	1
2	4	—	2
3	6	—	3
4	8	—	4
5	—	2	8
6	—	4	16
7	—	6	24
8	—	8	32

8 Обработка результатов

8.1 Расчет массовой доли кобальта

Массовую долю кобальта, w_{Co} , в процентах с точностью до шестого знака после запятой, рассчитывают по Уравнению (1):