ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 3221—85

Издание официальное

БЗ 11—97

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.71:543.42:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

Методы спектрального анализа

ГОСТ 3221—85

Primary aluminium.
Methods of spectral analysis

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.86

Настоящий стандарт устанавливает спектральные методы определения кремния (при массовой доле от 0,0007 до 0,6 %), железа (при массовой доле от 0,0007 до 0,6 %), меди (при массовой доле от 0,0007 до 0,02 %), титана (при массовой доле от 0,0007 до 0,02 %), цинка (при массовой доле от 0,0007 до 0,15 %), марганца (при массовой доле от 0,0007 до 0,02 %), магния (при массовой доле от 0,0007 до 0,02 %), хрома (при массовой доле от 0,0007 до 0,01 %), ванадия (при массовой доле от 0,0007 до 0,01 %), натрия (при массовой доле от 0,0005 до 0,03 %) в первичном алюминии высокой и технической чистоты с фотографической и фотоэлектрической регистрацией спектра.

Методы основаны на возбуждении атомов алюминия и примесей электрическим разрядом, разложении излучения в спектр, регистрации аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности или логарифму интенсивности спектральных линий, и последующем определении массовой доли элементов в образце с помощью градуировочных характеристик.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Градуировочные характеристики устанавливают графическим или расчетным способом для каждого элемента по соответствующим стандартным образцам (СО), аттестованным и применяемым в соответствии с ГОСТ 8.315.

1.2. Регистрация спектра — фотографическая и фотоэлектрическая.

1.3. Для подготовки проб и выполнения анализа алюминия высокой чистоты должно быть выделено отдельное оборудование. В помещении лаборатории должна действовать установка для очистки воздуха от пыли и других загрязнений, а также поддерживаться заданные температура и влажность воздуха.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. Отбор проб от жидкого металла

Отбор проб проводят заливкой жидкого металла в графитовый или чугунный плотно закрывающийся кокиль. Внутренняя поверхность кокиля и ложки, которой отбирают пробу, должна исключать возможность загрязнения пробы определяемыми элементами. Конструкция кокиля произвольная. Конструкция кокиля и его подготовка к отбору проб должны обеспечить получение однородных проб правильной формы и размеров без раковин, трещин и приливов.

На отобранных пробах должен быть выбит соответствующий номер.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1985
© ИПК Издательство стандартов, 1998
Переиздание с Изменениями

2.1.1. Для анализа алюминия технической чистоты отбирают пробы диаметром 5—6 мм.

2.1.2. Для анализа алюминия высокой чистоты отбирают пробы диаметром 8—10 мм.

2.1.3. При выполнении анализов на квантометре с продувкой разряда аргоном пробы отбирают диаметром и высотой 30—50 мм, в зависимости от конструкции штатива, формы и размеров СО.

2.1.4. **(Исключен, Изм. № 1).**

2.2. Отбор проб от чушек и других видов полуфабрикатов из первичного алюминия

2.2.1. Для контроля химического состава чушек и других видов полуфабрикатов из первичного алюминия пробы отбирают в виде прутков, полос, дисков или другой формы в соответствии с нормативно-технической документацией.

2.2.2. Пробы должны быть однородны. На поверхности пробы, предназначенной для обыскривания, не допускаются раковины, шлаковые включения и другие дефекты.

3. ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

3.1. Для анализа используют образцы (после заточки): прутки круглого или квадратного сечения диаметром от 5 до 50 мм, длиной 35—120 мм, диски, полосы толщиной не менее 5 мм. Допускается использовать образцы других размеров, соответствующих размерам СО.

3.2. Обыскриваемую поверхность анализируемых образцов (АО) и стандартных образцов (СО) затачивают на плоскость, конус или полусферу на токарном или фрезерном станке (образцы диаметром 5—10 мм допускается обрезать механическим ножом или затачивать напильниками) до получения однородной поверхности без раковин и шлаковых включений.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Для анализа используют парные АО или АО с противоэлектродом из спектральночистого угля.

3.3.1. Спектральночистые угольные противоэлектроды диаметром 6 мм затачивают на полусферу с радиусом закругления 3—4 мм или на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5—2 мм, при угле заточки 40—60 °.

3.4. Чтобы избежать попадания в разряд загрязнений с боковой поверхности АО и СО, концы образцов должны быть протерты этиловым ректификованным спиртом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.1—3.4.2. **(Исключены, Изм. № 1).**

3.5. При определении массовой доли натрия, а также минимальных значений массовой доли железа, кремния и титана в алюминии высокой чистоты рекомендуется травление образцов в течение 10—15 мин в растворе соляной кислоты (1:5) в сосудах, не загрязняющих раствор определяемыми элементами.

При выполнении следующего травления часть образца, ранее подвергавшуюся травлению, удаляют.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.5.1. **(Исключен, Изм. № 1).**

3.6. Подготовка АО и СО к анализу должна быть идентичной.

4. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРА

4.1. Аппаратура, материалы, реактивы

Спектрограф типов ИСП-30, СТЭ-1, ДФС-452.

Генератор типов ИГ-3, ИВС-23, ИВС-28, ДГ-2, Аркус, УГЭ-4.

Спектропроектор типов ПС-18, SP-2, ДСП-2.

Микрофотометр типов МФ-2, МД-100, ИФО-460.

Ослабители девятиступенчатые.

Фасонные угольные электроды особой чистоты марки ОСЧ-7—3, марки ОСЧ-7—4.

Фотопластинки для спектрального анализа типа ПФС-01 (СП-1); ПФС-03 (СП-2); ПФС-02 (СПЭС); «микро», чувствительностью 3—130 единиц по ГОСТ 10691.0 — ГОСТ 10691.4 или любого типа, обеспечивающие нормальное почернение аналитических линий и линий сравнения (принадлежащих прямолинейному участку характеристической кривой фотоэмульсии).

Фотокюветы или другие сосуды для обработки фотопластинок.

Сушильный шкаф или электрополотенце для сушки фотопластинок любого типа, обеспечивающие нагрев воздуха до 30 °С. Комнатный кондиционер типов КС-4—12Б, КА-6А, БК-2500 и др.

Термометр лабораторный по ГОСТ 28498.

Станки токарные типов ТВ-16, ТВ-14 и др.

Станки для заточки образцов типа КП-35.

Приспособления для заточки угольных противоэлектродов, позволяющие затачивать их на полусферу или конус.

Ножи типа гильотины для обрезки алюминиевых образцов на плоскость.

Тиски ручные и настольные.

Напильники типов 2820—0016, 2820—0021, 2820—0022, 2820—0026, 2820—0027 по ГОСТ 1465.

Электрододержатели, конструкции которых и материалы, из которых они изготовлены, исключают попадание в аналитический разрядный промежуток контролируемых элементов.

Батист для чистки оптики; размер куска 200 × 200 мм на 1 прибор, сроком на 3 мес.

Фланель для обтирки приборов и генераторов; размер куска 300 × 300 мм на один прибор, сроком на 3 мес.

Ткань хлопчатобумажная для обтирки АО перед анализом; размер куска 200 × 200 мм на 100 образцов диаметром 5—10 мм, размер куска 200 × 200 мм на 50 образцов диаметром 30—50 мм.

Лабораторная мерная посуда (цилиндры, мензурки, колбы) по ГОСТ 1770.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300: при анализе алюминия технической чистоты — 1 $см^3$ на 5 образцов диаметром 5—6 мм; при анализе алюминия высокой чистоты — 1 $см^3$ на 1 образец диаметром 8—10 мм или 1 $см^3$ на одну поверхность диаметром 30—50 мм; при заточке проб на фрезерном или токарном станке со спиртовым охлаждением и смазкой — 7 $см^3$ на одну анализируемую поверхность. Допускается применение очищенного перегонкой технического этилового спирта по ГОСТ 17299.

Вата гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Проявитель, состоящий из двух растворов.

Раствор А

метол (параметиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664 — 2,3 г;

натрий сернистокислый (сульфит натрия) кристаллический — 110 г;

гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627 — 11,5 г;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 $см^3$.

Раствор Б

натрия углекислый 10-водный по ГОСТ 84 — 115 г;

калий бромистый по ГОСТ 4160 — 7 г;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 $см^3$.

Растворять вещества следует последовательно в порядке, указанном выше.

Перед проявлением смешивают растворы А и Б в равных объемах.

Фиксаж:

вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — 1000 $см^3$;

натрий тиосульфат (гипосульфит) кристаллический по ГОСТ 244 — 300 г;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773 — 60 г.

Раствор уксусной кислоты:

кислота уксусная по ГОСТ 61 — 30 $см^3$;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — 1000 $см^3$.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная дистиллированной водой 1:5.

Стандартные образцы: государственные стандартные образцы (ГСО), отраслевые стандартные образцы (ОСО), стандартные образцы предприятия (СОП).

Длина используемых стандартных и анализируемых образцов не должна быть менее 35 мм при диаметре 5—10 мм и менее 15 мм — при диаметре 30—50 мм.

4.2. Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже вышеуказанного. Средства измерений должны пройти проверку (государственную или ведомственную) или быть аттестованы по ГОСТ 8.326.

4.3. Рекомендуемый режим обработки фотопластинок

Температура фоторастворов должна быть (20±1) °С.

Последовательность обработки: фотопластинку проявляют, промывают проточной водой, опускают на 10—15 с в раствор уксусной кислоты, снова споласкивают водой и опускают в фиксаж до полной прозрачности неэкспонированных участков пластинки, после чего ее тщательно промывают водой и сушат.

Проявление фотопластинок ведут при красном свете или в темноте — в зависимости от типа фотопластинок. Во время проявления кювету необходимо плавно покачивать для перемешивания проявителя. Фиксирование начинают в тех же условиях, что и проявление, через 2—3 мин можно продолжать при обычном освещении.

4.1—4.3. **(Измененная редакция,Изм. № 1).**

4.4. Проведение анализа

4.4.1. Условия проведения анализа с фотографической регистрацией спектра приведены в табл. 1 приложения 1. Длины волн спектральных линий и соответствующие диапазоны значений массовой доли контролируемых элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Длина волны определяемого элемента, нм	Мешающие элементы	Диапазон значений массовой доли элемента, %
Ванадий	437,92	Железо	0,003—0,01
	318,54	»	0,001—0,01
	318,40	»	0,001—0,01
Железо	371,99	—	0,0005—0,5
	302,06	Хром	0,0003—0,3
	275,40	»	0,1—1,0
	274,32	Никель	0,1—1,0
	259,94	—	0,03—1,0
	248,33	—	0,0005—1,0
	239,56	—	0,1—1,0
Кремний	390,55	Железо	0,1—1,0
	298,76	—	0,5—1,0
	288,16	—	0,0005—1,0
	251,61	Титан	0,001—1,0
	250,69	—	0,01—1,0
Магний	518,36	—	0,001—0,02
	285,21	Железо	0,0005—0,02
	280,27	Марганец	0,001—0,02
	279,55	Железо	0,001—0,02
	279,08	—	0,003—0,02
Марганец	482,35	—	0,001—0,02
	403,08	Галлий, железо	0,0002—0,02
	294,92	Вольфрам, титан	0,001—0,02
	293,30	—	0,005—0,02
	280,11	Магний, железо	0,0002—0,02
	260,57	—	0,001—0,02
	259,37	Железо	0,001—0,02
Медь	510,55	Железо	0,001—0,03
	327,40	—	0,0003—0,03
	324,75	Железо, титан	0,0003—0,03
		—	0,0003—0,03
Натрий	589,59	—	0,001—0,03
	589,00	—	0,0003—0,02
Титан	365,35	Железо	0,002—0,03
	337,28	—	0,003—0,03
	334,90	—	0,0001—0,03
	323,45	Железо	0,005—0,03
Хром	425,43	—	0,0001—0,005
	359,35	Железо	0,001—0,01
	357,87	Полоса CN	0,003—0,01
	301,48	Железо	0,003—0,01
Цинк	636,23	—	0,001—0,1
	481,05	—	0,001—0,1
	334,50	—	0,0002—0,1

Продолжение

Определяемый элемент	Длина волны определяемого элемента, нм	Мешающие элементы	Диапазон значений массовой доли элемента, %
Линия сравнения:			
1) алюминий	396,153	—	
	394,403	—	
	308,216	—	
	305,993	—	
	305,008	—	
	293,6	—	
	266,92	—	
	265,249	—	
	266,039	—	
	237,841	—	
2) фон вблизи аналитических линий	—	—	

Примечания:

1. Из приведенных линий для конкретной аналитической методики выбирают оптимальные линии в зависимости от их интенсивности, наложения других линий («мешающие элементы»), типа спектральной установки, чувствительности фотопластинок или фотоумножителей, возможности размещения выходных щелей на каретках прибора.

2. Допускается использовать другие спектральные линии, при условии получения метрологических характеристик, не хуже установленных настоящим стандартом.

4.4.2. Для построения градуировочной характеристики выбирают не менее четырех СО, охватывающих определенный диапазон значений массовой доли данного элемента. Недопустимо экстраполировать градуировочные характеристики за пределы значений массовой доли контролируемого элемента в соответствующих СО, на основании которых была установлена градуировочная характеристика.

Спектры АО и СО фотографируют на одной фотопластинке при выбранных условиях анализа сериями: спектры СО должны располагаться между спектрами АО так, чтобы усреднить возможную неоднородность фотоэмульсии. Для каждого СО и АО фотографируют не менее двух спектров от независимо заточенных поверхностей. Например, если АО представляют собой прутки диаметром 5—10 мм, спектры получают от их разных торцов.

При определении значений массовой доли примесей в алюминии высокой чистоты и при определении массовой доли натрия во всех марках первичного алюминия фотографируют не менее трех спектров от каждого СО и АО.

4.4.3. После выполнения фотообработки сухую чистую фотопластинку фотометрируют на микрофотометре. Измеряют почернения S аналитических линий и линий сравнения (S — пропорционально логарифму интенсивности света данной длины волны, падающего на фотопластинку), вычисляют разность почернений ΔS для аналитических пар линий и среднее арифметическое $\Delta S_{ср}$ по двум-трем спектрам. Строят градуировочные характеристики в координатах $\Delta S_{ср} - \lg C$ для каждого элемента, где C — массовая доля контролируемого элемента в СО. Эта характеристика пригодна для определения массовой доли элемента в тех АО, спектры которых сфотографированы вместе со спектром СО на одной фотопластинке.

Почернения аналитических линий должны находиться в области прямолинейного участка характеристической кривой для данной фотоэмульсии и длины волны. Если почернения аналитических линий находятся вне прямолинейной области характеристической кривой, то необходимо изменить экспозицию при фотографировании спектров или использовать фотопластинки другой чувствительности.

При определении минимальных содержаний, когда малы почернения и мала разница между почернениями линии и фона, переходят от почернений к интенсивностям с помощью характеристической кривой, построенной в области недодержек.

Градуировочную характеристику в этом случае строят в координатах

$$\lg (I/I_{ср}) — \lg C,$$

где I — интенсивность линии определяемого элемента;

$I_{ср}$ — интенсивность линии сравнения или фона вблизи линии контролируемого элемента.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4.4. При выполнении экспрессного анализа допускается использовать метод «постоянного графика».

Основную градуировочную характеристику устанавливают при внедрении конкретной методики на данной спектральной установке.

Для этого фотографируют не менее трех спектров каждого СО на пяти разных фотопластинках. Вычисляют $\Delta S_{ср}$ — среднее арифметическое 15 измерений (по 15 спектрам). Определяют прямолинейный участок градуировочного графика и выбирают два СО, расположенных на границах прямолинейного участка.

При анализе АО на рабочей фотопластинке три раза фотографируют спектры выбранных СО и два раза — АО. По результатам фотометрирования спектров СО определяют угол поворота рабочего графика и величину его параллельного смещения по отношению к основному графику.

По градуировочной характеристике в виде графика или таблицы определяют значение массовой доли контролируемого элемента в АО.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Параллельным (единичным) определением (C_i) считают значение массовой доли компонента в анализируемом материале, рассчитанное по аналитическому сигналу в одной спектрограмме, полученной на фотопластинке при фотографической регистрации спектра или на фотоэлектрической установке.

За результат анализа принимают среднее арифметическое $\overline{C}$ двух параллельных определений

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \tag{1}$$

при условии, что при P=0,95

$$|C_1 - C_2| \le d_2, \tag{2}$$

где d_2 — абсолютное допускаемое расхождение двух параллельных определений массовой доли, характеризующее сходимость результатов анализа; значения d_2 приведены в табл. 2.

Если условие (2) не выполняется, то анализ следует повторить, установив необходимое число параллельных определений n (с учетом двух выполненных измерений) по формуле

$$n = 2\frac{(d_{опыти})^2}{d_2^2}, \tag{3}$$

где $d_{опыти}$ — расхождение параллельных определений, полученных при выполнении анализа. Полученное значение округляют до большего целого числа.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое параллельных определений при доверительном интервале, соответствующем доверительному интервалу среднего арифметического, которое было бы получено при соответствии ($C_1 - C_2$) нормативам табл. 2.

Таблица 2

Допускаемые расхождения, характеризующие сходимость и воспроизводимость результатов анализа при фотографическом методе

Примесь	Диапазон массовой доли, %	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси d_2 (%), характеризующие показатель сходимости параллельных определений $\sigma_{сх}$ (P=0,95)	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси D (%), характеризующие показатель воспроизводимости результатов анализа $\sigma_{воспр.}$ (P=0,95)
Железо, кремний	От 0,003 до 0,010 включ.	0,002	0,004
	Св. 0,010 » 0,030 »	0,006	0,010
	» 0,03 » 0,10 »	0,01	0,02
	» 0,10 » 0,30 »	0,03	0,05
	» 0,30 » 0,60 »	0,04	0,06
Медь	От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0050 »	0,0007	0,0015
	» 0,005 » 0,010 »	0,001	0,002
	» 0,010 » 0,020 »	0,002	0,003

Продолжение

Примесь	Диапазон массовой доли, %	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси d_2 (%), характеризующие показатель сходимости параллельных определений $\sigma_{сх}$ (P=0,95)	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси D (%), характеризующие показатель воспроизводимости результатов анализа $\sigma_{воспр.}$ (P=0,95)
Магний	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0050 »	0,0007	0,0015
	» 0,005 » 0,020 »	0,002	0,003
Титан, марганец	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0050 »	0,0007	0,0015
	» 0,005 » 0,010 »	0,001	0,002
	» 0,010 » 0,020 »	0,002	0,003
Цинк	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0050 »	0,0007	0,0015
	» 0,005 » 0,010 »	0,002	0,003
	» 0,010 » 0,100 »	0,007	0,015
Хром, ванадий	От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,0004	0,0008
	Св. 0,002 » 0,010 »	0,001	0,002
Натрий	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0010	0,0020
	Св. 0,001 » 0,004 »	0,002	0,003
	» 0,004 » 0,010 »	0,004	0,006
	» 0,010 » 0,020 »	0,008	0,015

4.5.2. При определении массовой доли контролируемых элементов в алюминии высокой чистоты и массовой доли натрия выполняют три параллельных определения (по трем спектрам). За результат анализа принимают среднее арифметическое C трех параллельных определений C_1, C_2 и C_3 с доверительной вероятностью $P = 0,95$

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3} \tag{4}$$

при условии, что

$$C_{max} - C_{min} \leq 1,2 d_2, \tag{5}$$

где C_{max} и C_{min} — наибольшее и наименьшее значения результатов трех параллельных определений.

Если условие (5) не выполняется, то анализ повторяют, определив необходимое число параллельных определений (включая выполненные)) по формуле (3), где $d_{опыта}$ — расхождение наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений, полученных при выполнении анализа.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое n параллельных определений; его доверительный интервал соответствует доверительному интервалу среднего арифметического, которое было бы получено при соответствии ($C_{max} - C_{min}$) нормативам табл. 2.

4.5.3. При определении значений массовой доли контролируемых элементов вблизи границы марки результат анализа вычисляют как среднее двух и более определений. Необходимое количество определений (N) вычисляют по формуле

$$N = \frac{z^2 - d^2}{r^2 Q} = \frac{(1,64)^2 d_2^2}{r^2 (2,77)^2} = 0,35 \frac{d_2^2}{r^2}, \tag{6}$$

где z — коэффициент, характеризующий предельную погрешность анализа для принятой доверительной вероятности P=0,95 (z=1,64);

r — цена единицы последнего разряда максимально допустимого значения массовой доли контролируемого элемента по ГОСТ 11069;

Q — фактор Пирсона (Q=2,77).

Полученное значение N округляют до большего целого числа.

4.5.1, 4.5.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.6. Контроль воспроизводимости результатов анализа

4.6.1. Контроль воспроизводимости результатов спектрального анализа проводят не реже одного раза в квартал.

(Измененная редакция,Изм. № 1).

4.6.2. Количество повторных определений устанавливают в зависимости от общего количества поступающих проб, но не менее 0,5 % всех проб товарной продукции, поступивших в лабораторию за квартал.

4.6.3. Контроль воспроизводимости результатов анализа (рассчитанных как среднее арифметическое n параллельных определений, $n \geq 2$) выполняют, сравнивая полученный ранее и воспроизведенный по данной методике результат анализа для выбранной пробы.

Расхождение между результатами первичного и повторного анализов сравнивают с нормативом $D_2/\sqrt{n}$, где D_2 — абсолютное допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений (полученных в разные смены), характеризующее воспроизводимость результатов анализа (значения D_2 приведены в табл. 2).

Если разность результатов первичного и повторного анализов одной и той же пробы превосходит значение норматива $D_2/\sqrt{n}$ не более чем в 5 % случаев, то воспроизводимость результатов спектрального анализа считают удовлетворительной.

4.7. Контроль точности результатов спектрального анализа

4.7.1. Контроль точности результатов спектрального анализа осуществляют по ГСО через весь ход анализа. Использование для контроля точности ОСО и СОП допустимо в случае, если не выпущен соответствующий комплект ГСО для аналитического диапазона или определяемого компонента, не предусмотренного ГОСТ 11069.

Разность единичного результата X определения массовой доли примеси в ГСО, используемых для контроля точности анализа, спектры которых каждый раз фотографируют со спектрами анализируемых проб, и аттестованного значения массовой доли примеси $C_{атт}$, не должна превышать значений d_2, приведенных в табл. 2.

$$|X - C_{атт}| \leq d_2. \tag{7}$$

Для контроля точности результатов анализа используют не менее двух ГСО, аттестованные значения массовых долей компонентов которых близки к верхним и нижним границам диапазона массовой доли определяемых компонентов.

Если условие (7) не выполняется, то анализ повторяют, установив причины отклонения.

4.7.2. Кроме контроля точности результатов анализа с применением ГСО, проводят также контроль полученных данных химическими методами по ГОСТ 25086 и ГОСТ 12697.1 — ГОСТ 12697.10 или другими методами не реже одного раза в квартал.

Количество результатов спектрального анализа, контролируемых химическими или другими методами, зависит от общего количества поступающих проб, но должно быть не менее 0,1 % всех проб, поступивших в лабораторию за указанный период.

4.7.3. Совпадение двух методов можно считать удовлетворительным, если наблюдается условие

$$|\overline{X}_{сп} - \overline{X}_{контр}| < 1{,}96 \left(\frac{d_{д(сп)}}{Q\,(P, n_{сп})\,\sqrt{n_{сп}}} + \frac{d_{д\,контр)}}{Q\,(P, n_{контр})\,\sqrt{n_{контр}}} \right), \tag{8}$$

где $d_{д(сп)}$, $d_{д(контр)}$ — показатели сходимости для спектрального и контрольного методов, приведенные в соответствующих стандартах;

$n_{сп}$, $n_{контр}$ — число единичных результатов при вычислении $\overline{X}_{сп}$ и $\overline{X}_{контр}$;

$Q(P, n)$ — фактор Пирсона; при P=0,95

Q	n
2,77	2
3,31	3
3,63	4

При $n_{сп} = n_{контр} = 2$

$$|\overline{X}_{сп} - \overline{X}_{контр}| < 0{,}5(d_{2(сп)} + d_{2(контр)}). \tag{9}$$

Контроль точности результатов анализа также необходимо проводить после длительного перерыва в работе, ремонта оборудования.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРА

5.1. Аппаратура, материалы, реактивы

Фотоэлектрическая установка типов МФС-4, МФС-6, МФС-8, ФСПА-У. Остальная аппаратура: материалы, реактивы — по п. 4.1 и 4.2, за исключением специфически относящихся к фотографическому методу.

5.1.1. **(Исключен, Изм. № 1).**

5.2. Подготовка к анализу

5.2.1. Подготовку фотоэлектрической установки к выполнению измерений проводят согласно инструкции предприятия-изготовителя по обслуживанию и эксплуатации установки.

5.2.2. Установление градуировочных характеристик для каждой фотоэлектрической установки осуществляют при внедрении методики выполнения измерений с помощью ГСО состава. Комплект ГСО должен полностью перекрывать весь диапазон определяемых значений массовой доли каждого из контролируемых элементов.

5.2.3. При первичной градуировке выполняют не менее пяти серий измерений в разные дни работы фотоэлектрической установки. В серии для каждого СО проводят по две пары параллельных измерений (выполняемых одно за другим на одной поверхности). Допускается, если размер анализируемой поверхности не позволяет выполнить два измерения (пятна обыскривания перекрываются), использовать необходимое количество экземпляров одного и того же СО.

Порядок параллельных измерений выбирают случайным образом (меняя в каждой серии).

Вычисляют среднее арифметическое значение аналитических сигналов для пяти серий измерений каждого СО (20 измерений).

Расчетным или графическим способом устанавливают градуировочные характеристики, которые выражают в виде графика, таблицы или формулы.

Градуировочные характеристики используют для определения массовой доли контролируемых элементов в АО.

5.2.4. Контроль стабильности градуировочных характеристик выполняют не реже чем через 4 ч работы фотоэлектрической установки. Допускается осуществлять контроль для верхнего и нижнего предела диапазона измерений.

Для выполнения контроля выбирают два СО с соответствующими значениями массовой доли данного элемента (или группы элементов) $СО_1$ и $СО_2$ и анализируют их не менее четырех раз. Вычисляют S_i для серии измерений каждого СО (S_1 и S_2).

Корректировка градуировочной характеристики необходима в том случае, если смещение D превышает стандартное отклонение четырех измерений СО для одного из пределов, т.е. при

$$D > \frac{S_i \cdot C_{СО\,i}}{\sqrt{n_D}},$$

где n_D — количество параллельных измерений СО, по которому контролируется положение градуировочных характеристик (n_D =4);

$C_{СО\,i}$ — значение массовой доли элемента в i-м СО (i=1 или 2);

S_i — относительное стандартное отклонение четырех измерений соответствующего СО.

5.2.5. Повторное градуирование фотоэлектрической установки выполняют в соответствии с п. 5.2.3 не реже одного раза в месяц, при этом допускается сокращение количества измерений.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Условия проведения анализа приведены в табл. 2 приложения 1.

5.3.2. Длины волн спектральных линий и соответствующие диапазоны значений массовой доли приведены в табл. 1.

5.3.3. Выполняют два параллельных определения для каждого контролируемого элемента АО (по двум спектрам).

5.3.4. При определении значений массовой доли контролируемых элементов в алюминии высокой чистоты марок А995 и А99 и при определении массовой доли натрия выполняют три параллельных определения (по трем спектрам).

5.3.3, 5.3.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Обработку результатов анализа выполняют в соответствии с п. 4.5. Значения d_2, D_2 для фотоэлектрического метода приведены в табл. 3.

Таблица 3

Допускаемые расхождения, характеризующие сходимость и воспроизводимость результатов анализа при фотоэлектрическом методе

Примесь	Диапазон массовой доли, %	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси d_2 (%), характеризующие показатель сходимости параллельных определений $\sigma_{сх}$ (P=0,95)	Абсолютные допускаемые расхождения двух параллельных определений массовой доли примеси D_2 (%), характеризующие показатель воспроизводимости результатов анализа $\sigma_{воспр.}$ (P=0,95)
Железо, кремний	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0004	0,0006
	» 0,003 » 0,010 »	0,001	0,002
	» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,005
	» 0,030 » 0,100 »	0,007	0,010
	» 0,10 » 0,30 »	0,01	0,02
	» 0,30 » 0,60 »	0,02	0,03
Медь, магний, марганец, титан	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0050 »	0,0007	0,0010
	» 0,005 » 0,010 »	0,001	0,002
	» 0,010 » 0,020 »	0,002	0,003
Ванадий, хром	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0004
	Св. 0,0010 » 0,0020 »	0,0004	0,0006
	» 0,0020 » 0,0050 »	0,0007	0,0010
	» 0,005 » 0,010 »	0,001	0,002
Цинк	От 0,0007 до 0,0010 включ.	0,0003	0,0006
	Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0006	0,0010
	» 0,003 » 0,007 »	0,001	0,002
	» 0,007 » 0,010 »	0,002	0,003
	» 0,010 » 0,070 »	0,005	0,008
	» 0,07 » 0,15 »	0,01	0,02
Натрий	От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0005	0,0008
	Св. 0,0010 » 0,0040 »	0,0010	0,0015
	» 0,004 » 0,010 »	0,002	0,003
	» 0,010 » 0,020 »	0,004	0,006

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.5. Контроль воспроизводимости результатов анализа выполнен в соответствии с п. 4.6.

5.6. Контроль правильности результатов анализа выполняют в соответствии с п. 4.7.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Рекомендуемое

Таблица 1

Условия проведения анализа с фотографической регистрацией спектра

Контролируемый параметр	Значения массовой доли контролируемых элементов, %			
	Железо, кремний — менее 0,03; медь, марганец, магний, титан, цинк — менее 0,005	Ванадий, хром, марганец, титан — менее 0,01; цинк — менее 0,1	Железо, кремний — менее 1,0; медь, марганец, магний, титан — менее 0,03	Натрий — менее 0,02
Спектрограф	ИСП-30	ИСП-30	ИСП-30	СТЭ-1
Ширина щели спектрографа, мм	0,010—0,030	0,010—0,025	0,020—0,040	0,007—0,015

Продолжение

Контролируемый параметр	Значения массовой доли контролируемых элементов, %			
	Железо, кремний — менее 0,03, медь, марганец, магний, титан, цинк — менее 0,005	Ванадий, хром, марганец, титан — менее 0,01; цинк — менее 0,1	Железо, кремний — менее 1,0; медь, марганец, магний, титан — менее 0,03	Натрий — менее 0,02
Генератор, характер разряда	ДГ-2; ИВС-28; УГЭ-4 Дуга переменного или постоянного тока	ДГ-2; ИВС-28; УГЭ-4 Дуга переменного или постоянного тока	ИГ-3; ИВС-23; УГЭ-4 Высоковольтная, конденсированная искра. Схема простая или сложная (управляемая)	ДГ-2; ИВС-28; УГЭ-4. Дуга переменного или постоянного тока
Индуктивность, мГн	—	—	0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,55	—
Емкость, мкФ	—	—	0,005; 0,01; 0,02	—
Аналитический промежуток, мм	1,5—2,0	1,5—2,0	2—3	1,5
Сила тока, А	5—9	7—9	1,5—4,0	7—8
Обжиг, с	3—10	2—5	20—40	Без обжига
Полярность СО и АО в дуге постоянного тока	Анод	Анод	—	Анод
Фотопластинки, тип	1,2,ЭС, диапозитивные, «микро»	1,2,ЭС, диапозитивные, «микро»	1,2,ЭС, диапозитивные, «микро»	Изопанхром, панхром
Система координат	ΔS—lg$C$; lg$I/I_{ср}$—lg$C$	ΔS—lg$C$; lg$I/I_{ср}$—lg$C$	ΔS—lg$C$	ΔS—lg$C$; lg$I/I_{ср}$—lg$C$

Примечания:

1. Кроме парных образцов допускается применение угольного противоэлектрода, заточенного на плоскость, полусферу или усеченный конус.
2. Время экспозиции устанавливают в зависимости от чувствительности фотопластинки. Почернения аналитических линий должны находиться на прямолинейном участке характеристической кривой.
3. Допускается использовать другие условия анализа (в зависимости от имеющейся аппаратуры, материалов, реактивов) при условии получения метрологических характеристик не хуже установленных настоящим стандартом.

Таблица 2

Условия проведения анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра

Контролируемый параметр	Значения массовой доли контролируемых элементов, %			
	Железо, кремний — менее 1,0; медь, марганец, магний, титан — менее 0,03	Железо, кремний — менее 0,03; медь, марганец, магний, титан, цинк — менее 0,005	Ванадий, хром, марганец, титан — менее 0,01; цинк — менее 0,1	Натрий — менее 0,02
Фотоэлектрическая установка	МФС-4, 6, 8	МФС-4, 6, 8	МФС-4, 6, 8	ФСПА-У
Напряжение питания, В	220±20	220±20	220±20	220±20
Ширина входной щели, мм	0,01—0,06	0,01—0,06	0,01—0,06	0,01—0,06
Ширина выходных щелей, мм	0,030—0,200	0,030—0,200	0,030—0,200	0,030—0,200

Продолжение

Контролируемый параметр	Значения массовой доли контролируемых элементов, %			
	Железо, кремний — менее 1,0; медь, марганец, магний, титан — менее 0,03	Железо, кремний — менее 0,03; медь, марганец, магний, титан, цинк — менее 0,005	Ванадий, хром, марганец, титан — менее 0,01; цинк — менее 0,1	Натрий — менее 0,02
Генератор, характер разряда	ИГ-3; ИВС-23; УГЭ-4 Высоковольтная конденсированная искра. Схема простая или сложная (управляемая)	ДГ-2; ИВС-28, УГЭ-4 — дуга переменного, постоянного тока или прерывистая дуга разной скважности		
Сила тока, А	1,5—4,0	3—9	3—9	7—8
Аналитический промежуток, мм	1,5—3,0	1,5—2,0	1,5—2,0	1,5—2,0
Обжиг, с	20—40	3—5	3—5	Без обжига
Индуктивность, мГн	0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,55	—	—	—
Емкость, мкФ	0,005; 0,01; 0,02	—	—	—
Полярность СО и АО в дуге постоянного тока	—	Анод	Анод	Анод
Система координат	$n—C$;	$\lg n—\lg C$;	$n—\lg C$	

Примечания:

1. Кроме парных образцов допускается использование угольного противоэлектрода, заточенного на полусферу или усеченный конус.

2. Допускается использовать другие условия анализа (в зависимости от имеющейся аппаратуры) при условии получения метрологических характеристик, не хуже установленных настоящим стандартом.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. **(Исключено, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В.П. Киселев, канд. техн. наук; **В.В. Барановский,** канд. техн. наук; **Л.В. Друцкая,** канд. техн. наук; **В.Т. Лаврентьева**

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17.06.85 № 1698

3. Периодичность проверки — 5 лет

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 8.315—97	1.1	ГОСТ 10691.0-84 —	
ГОСТ 8.326—89	4.2	ГОСТ 10691.4-84	4.1
ГОСТ 61—75	4.1	ГОСТ 11069—74	4.7.1
ГОСТ 84—76	4.1	ГОСТ 12697.1-77 —	
ГОСТ 244—76	4.1	ГОСТ 12697.10—77	4.7.2
ГОСТ 1465—80	4.1	ГОСТ 17299—78	4.1
ГОСТ 1770—74	4.1	ГОСТ 18300—87	4.1
ГОСТ 3118—77	4.1	ГОСТ 19627—74	4.1
ГОСТ 3773—72	4.1	ГОСТ 25086—87	4.7.2
ГОСТ 4160—74	4.1	ГОСТ 25664—83	4.1
ГОСТ 5556—81	4.1	ГОСТ 28498—90	4.1
ГОСТ 6709—72	4.1		

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—12—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1998 г.) с Изменением № 1, утвержденным в августе 1990 г. (ИУС 11—90)

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.С. Черная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. №021007 от 10.08.95. Сдано в набор 30.04.98. Подписано в печать 18.06.98. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,53. Тираж 190 экз. С/Д 4874. Зак. 329.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru