ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ГЛИНОЗЕМ

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ОКСИДА НАТРИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ

ГОСТ 23201.1—78

Издание официальное

БЗ 10—95

gost.e-ecolog.ru

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 622.349.2:543.42:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГЛИНОЗЕМ

Методы спектрального анализа. Определение диоксида кремния, оксида железа, оксида натрия и оксида магния

ГОСТ 23201.1—78

Alumina. Methods of spectral analysis. Determination of silicon dioxide, iron oxide, sodium oxide and magnium oxide

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт распространяется на глинозем всех марок и устанавливает методы спектрального определения массовой доли диоксида кремния, оксида железа, оксида натрия и оксида магния.
(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23201.0.

2. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКРОВОГО И ДУГОВОГО ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ С ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРА

Метод основан на испарении смеси глинозема с угольным порошком в разряде высоковольтной конденсированной искры и в разряде дуги переменного или постоянного тока.

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрограф с кварцевой оптикой типа ИСП-30, фотоэлектрические установки МФС-4, 6, 8 (оптические квантометры) или аналогичные;

ослабители платиновые девяти- и десятиступенчатые;

генератор типа УГЭ-4, ИГ-3, ИВС-23, ИВС-28;

генератор типа ДГ-2;

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**
© Издательство стандартов, 1978
© Издательство стандартов, 1997
Переиздание с изменениями

генератор дуги постоянного тока на 20—30 А;

микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2;

истиратель проб типа 75[6]-Др со стаканами, футерованными термокорундом (спекшимся оксидом алюминия по ТУ 036022 1181-097—85) или автоматические ступки любого типа, чаши и пестики которых футерованы термокорундом или карбидом вольфрама, а также другое оборудование, удовлетворяющее требованиям ГОСТ 23201.0;

станок для заточки угольных электродов типа КП-35 или аналогичные приспособления;

шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагрева до 250 °С;

фотопластинки для спектрального анализа типа ПФС-01 (СП-1), ПФС-03 (СП-2) по ТУ 6—17—109 чувствительностью 3—15 ед. по ГОСТ 10691.1—ГОСТ 10691.4, типа ПФС-02 (СПЭС) по ТУ 6—17—704 чувствительностью 3—10 ед., типа «микро» по ТУ 8—17—975 чувствительностью 20—90 ед. или любого типа, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и линий сравнения (принадлежащих прямолинейному участку характеристикой кривой фотоэмульсии);

шпатели из плексигласа или фторопласта разных размеров для перемешивания проб, смесей и чистки стаканов истирателя и ступок;

бюксы из фторопласта или плексигласа;

сосуды из полиэтилена разной вместимости;

ступки из плексигласа;

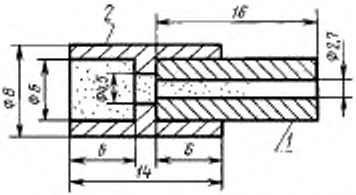
ступки из термокорунда;

угли спектрально-чистые С-2 или С-3 диаметром 6 мм и длиной 100 мм;

электроды угольные с каналом диаметром 3 мм и глубиной 3—4 мм; готовят из спектрально-чистых углей;

электроды угольные, заточенные на полусферу, с закруглением диаметром 5—6 мм: готовят из спектрально-чистых углей. Вместо электродов, заточенных на полусферу, допускается при искровом источнике возбуждения использовать электроды, заточенные на плоскость; при дуговом источнике возбуждения — заточенные на усеченный конус с диаметром площадки 2,5—3,0 мм;

электроды угольные с насадкой для просыпки пробы через верхний электрод в искровой разряд. Форма и размеры электрода приведены на черт. 1.



1 — нижняя часть электрода, зажимаемая в электрододержателе; *2* — насадка

Черт. 1

уголь спектрально-чистый дробленый, с размером частиц 0,3—3 мм; готовят из спектрально-чистых углей следующим образом: стенки, дно, крышку и пестик стакана истирателя футеруют плексигласом. Два угольных электрода длиной 100 мм ломают на четыре части каждый и помещают между стенками стакана и пестиком. Стакан закрывают, вставляют в гнездо истирателя и измельчают угли в течение 15—20 с. Измельченный уголь высыпают на фильтровальную бумагу или кальку и отбирают на повторное измельчение частицы размерами более 3 мм. Дробленый уголь хранят в закрытой полиэтиленовой таре;

стандартные образцы глинозема в количестве не менее четырех; готовят из проб разного состава (см. приложение 1);

фотореактивы по ГОСТ 3221 для обработки фотопластинок;

силикагель (как осушитель);

ветошь чистую или ткань без крахмала для очистки стаканов виброистирателя, не менее 2 кусков размером 300 × 300 мм на 100 образцов; батист для чистки оптики — по ГОСТ 3221;

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300; расход — 8 $см^3$ на одну пробу.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Готовят смесь пробы глинозема с дробленым спектрально-чистым углем. Для этого навеску пробы массой 1 г смешивают с 2 г угля и перемешивают шпателем из плексигласа или фторопласта на листке кальки до получения однородной массы.

В стакан истирателя помещают пестик и полученную смесь аккуратно засыпают между стенкой стакана и пестиком так, чтобы она не попала на верхнюю плоскость пестика или между дном стакана и

пестиком. Закрывают крышку стакана и осторожно помещают стакан в гнездо истирателя, закрепляют стакан в гнезде и включают истиратель на 2—3 мин. Время измельчения определяют по методике, изложенной в приложении 2. После измельчения полученную смесь подсушивают в сушильном шкафу при 110 °С в течение 30 мин и охлаждают в эксикаторе.

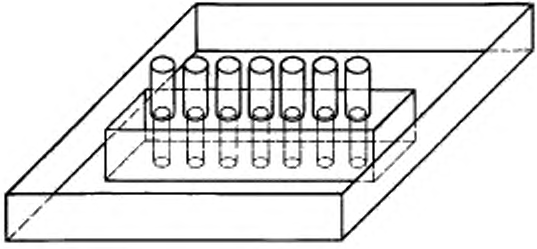
Если после подсушивания в этих условия влажность пробы значительна (не позволяет достигнуть требуемой точности анализа из-за выброса анализируемого материала, с значительным изменением интенсивности линии основы по сравнению с используемыми СО или дрейфа результатов под влиянием влаги), смесь глинозема с измельченным углем подсушивают при 300 °С и помещают в подставку, исключающую поглощение влаги.

В каналы угольных электродов набивают подготовленные смеси, затем, установив в металлические подставки, подсушивают их в сушильном шкафу или муфеле не менее 30 мин при температуре 300 °С. Затем еще не охладившиеся до температуры помещения электроды помещают во влагоизолирующую подставку. Концы электродов с каналами, заполненными аналитической смесью, оборачивают полиэтиленом, предварительно протертым спиртом, и вставляют в сквозные отверстия подставки, диаметры которых соответствуют диаметрам электродов (6 мм). Сверху электроды закрывают футлярами, диаметры которых незначительно превосходят диаметр электродов (8—10 мм). Внешние размеры подставки могут быть произвольными, диаметр отверстия и футляров определяется диаметром электродов. Внешний вид подставки приведен на черт. 2. Концы используемого для оборачивания электродов полиэтилена заправляют в футляры. Подставку опускают в ванну, заполненную расплавленным парафином. Сверху подставку также заливают парафином, герметизируя нижнюю часть закрывающих электроды футляров.

Для упрощения и ускорения очистки использованных подставок от парафина в качестве ванны может быть использован лист бумаги с отогнутыми вверх краями, с которого застывший парафин впоследствии легко удаляется.

Расплавление парафина и заливку подставок производить, используя вытяжную вентиляцию.

Мелющие агрегаты необходимо тщательно очищать после измельчения каждой пробы жесткой кисточкой, шпателем из плексигласа или фторопласта и протирать чистой ветошью.



Черт. 2

(Измененная редакция, Изм. № 3)

2.2.2. Готовят смеси не менее четырех разных стандартных образцов глинозема с дробленым спектрально-чистым углем. Для этого навески стандартных образцов массой по 1 г смешивают каждый с 2 г угля и перемешивают шпателем из плексигласа или фторопласта на листках кальки до получения однородной массы. Измельчение стандартных образцов производят, как указано в п. 2.2.1.

Перед измельчением стандартных образцов мелющие агрегаты необходимо дополнительно промыть угольным порошком (произвести измельчение только дробленого угля) и измельчать стандартные образцы в порядке возрастания в них массовой доли примесей. После измельчения стандартных образцов с наибольшими содержаниями примесей мелющие агрегаты вновь необходимо тщательно очистить и промыть угольным порошком.

2.2.3. В каналы угольных электродов набивают подготовленные смеси или подсыпают смеси в канал через каждые 3—4 с в течение экспозиции, выключая генератор перед каждой подсыпкой.

Электроды с анализируемым материалом устанавливают в нижнем электрододержателе штатива спектрографа.

При анализе глинозема, полученного выкручиванием алюминатных растворов, допускается вводить в искровой разряд пробы просыпкой через полый верхний электрод. В этом случае пробу и стандартные образцы глинозема вводят в разряд без смешивания с углем.

Анализ выполняют в двух источниках возбуждения: конденсированной высоковольтной искре и дуге переменного или постоянного тока; при выполнении анализа глинозема в дуговом источнике возбуждения спектров анализ в искре можно не выполнять. При исполь-

зовании для анализа искрового источника необходимо параллельно выполнять определение диоксида кремния в дуге, используя ту же навеску глинозема, что и при анализе в искре для исключения возможности получения систематической погрешности при появлении в пробе шамота.

Освещение щели спектрографа трехконденсорное.

При получении спектров в искре устанавливают на среднем конденсоре осветительной системы щели круглую диафрагму. Ширина щели спектрографа 0,030—0,040 мм. Верхний угольный электрод заточен на полусферу (допускается заточка электрода на плоскость). Расстояние между электродами 2,5—3,0 мм. Схема искрового разряда должна быть управляемая (3—4 разряда в полупериод тока). Сила тока 2,8—3,0 А, расстояние между дисками вспомогательного разрядника 3,0 мм. Емкость конденсаторов 0,01 мкФ, самоиндукция 0,15 мГ.

При фотографировании спектров экспозиция зависит от чувствительности фотопластинок, но не менее 20 с. Предварительное обыскривание 3—5 с.

При получении спектров в дуге на среднем конденсоре устанавливают прямоугольную диафрагму высотой 3,2 и 5 мм или круглую, в зависимости от чувствительности фотопластинок. Ширина щели спектрографа 0,010—0,020 мм.

Верхний угольный электрод заточен на полусферу (допускается использовать электрод, заточенный на усеченный конус). Расстояние между электродами 1,5—3,0 мм, сила тока в зависимости от применяемого оборудования, 6—14 А. Время обжига 2—5 с, возможна съемка без обжига. При фотографировании спектров экспозиция зависит от чувствительности фотопластинок, но не менее 15 с. Допускается в течение аналитической экспозиции изменять силу тока в указанных пределах в определенные промежутки времени для повышения точности или снижения пределов обнаружения компонентов.

При выполнении анализа в любом источнике возбуждения спектры стандартных образцов и проб дважды фотографируют на двух разных фотопластинках. Для анализа используют по одной навеске стандартных образцов и проб, на каждой фотопластинке фотографируют дважды спектры стандартных образцов и анализируемых проб.

После фотографирования каждого спектра электрододержатели и изоляторы штатива протирают ватками, смоченными спиртом.

Обработку фотопластинок выполняют по ГОСТ 3221.

Подготовка проб для методов анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра и условия возбуждения спектров идентичны применяемым для фотографических методов анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.2.3а. Подготовка проб для методов анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра и условия возбуждения спектров идентичны применяемым для фотографических методов анализа.

Перед началом работы необходим прогрев находящегося в кондиционированном помещении квантометра не менее 4 ч при стабилизации параметров электрических схем, зависящих от температурного режима.

Для выполнения анализа необходимо проверить стабильность работы регистрирующей схемы по контрольным электрическим сигналам. Проверку положения аналитических линий относительно выходных щелей следует проводить в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации фотоэлектрической установки.

Анализ выполняют при относительном способе регистрации аналитических сигналов. Ширина входной щели полихроматора 0,020—0,030 мм, экспозиция 15—30 с, аналитические линии и линии сравнения приведены в табл. 1.

Ширину выходных щелей (0,040—0,075 мм) подбирают в зависимости от интенсивности аналитической линии и сплошного фона на данном участке спектра.

При необходимости определения одновременно с указанными оксидами других примесей и невозможности выбора одной, оптимальной для всех примесей линии сравнения, допускается использовать составной сигнал сравнения.

В этом случае специально установленными дополнительными зеркалами на фотоумножитель линии сравнения направляют дозированный световой поток от фона или другой линии основы, получая сигнал сравнения, максимально соответствующий используемым аналитическим линиям.

При определении в дуговом источнике возбуждения спектров только массовой доли диоксида кремния для контроля искрового метода допускается использовать абсолютный способ регистрации аналитических сигналов.

При выполнении анализа в дуге переменного или постоянного тока для повышения точности анализа допускается использовать вращение электрододержателя с анализируемым материалом, рекомендуемый интервал частоты вращения 1400—1800 мин$^{-1}$.

Как и при фотографическом способе регистрации для анализа используют одну навеску, единичное определение — по ГОСТ 23201.0.

Съемку стандартных образцов и проб выполняют сериями. В начале съемки получают две серии спектров проб (по одному спектру в каждой серии), затем две серии спектров стандартных образцов (по одному спектру в каждой серии), заканчивают съемку двумя сериями спектров тех же проб, что и в первых двух сериях (по одному спектру в каждой серии).

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

2.2.4. Фотопластинку помещают на микрофотометр и измеряют почернения (S) аналитических линий в единицах логарифмической шкалы микрофотометра. Длины волн аналитических линий для разных диапазонов массовых долей оксидов элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Длина волны аналитической линии, нм		Массовая доля оксидов определяемых элементов в глиноземе, %
определяемого элемента	элемента сравнения	
Fe 302,06	Al 305,99	Св. 0,001 до 0,10
Fe 302,06	Al 293,60	» 0,001 » 0,10
Fe 259,94	Al 266,92	» 0,005 » 0,10
	Al 256,79	» 0,005 » 0,10
	Al 237,84	» 0,005 » 0,10
	Al 226,35	» 0,005 » 0,10
Si 288,16	Al 305,99	» 0,003 » 0,20
Si 215,61	Al 266,92	» 0,003 » 0,20
	Al 256,79	» 0,003 » 0,20
	Al 226,35	» 0,003 » 0,20

Продолжение табл. 1

Длина волны аналитической линии, нм		Массовая доля оксидов определяемых элементов в глиноземе, %
определяемого элемента	элемента сравнения	
Si 250,69	Al 237,84	Св. 0,10
	Al 226,35	» 0,10
Na 330,23	Al 305,99	» 0,01 до 1,0
	Al 256,79	» 0,001 » 1,0
	Al 226,35	» 0,001 » 1,0
Mg 277,67	Al 266,92	» 0,10 » 0,40
Mg 277,98	Al 237,84	» » » »
Mg 285,21	Al 305,99	» » » »

Почернения аналитических линий должны находиться в области прямолинейного участка характеристической кривой данной фотоэмульсии и длины волны. При определении минимальных содержаний, когда малы почернения или мала разница между интенсивностями линии и фона, переходят от почернений к интенсивностям с помощью характеристической кривой. Характеристическую кривую строят с помощью платинового ослабителя в координатах S—$\lg D$, где S — почернение, а D — пропускаемость ступеньки ослабителя (см. справочное приложение 3).

Если почернения аналитических линий находятся вне прямолинейной области характеристической кривой, то необходимо изменить экспозицию при фотографировании спектров либо использовать фотопластинки другой чувствительности.

По результатам фотометрирования рассчитывают разность почернений (ΔS) линии определяемого элемента ($S_{пр}$) и линии сравнения (S_{Al}). Далее усредняют полученные результаты по двум спектрам и находят среднюю разность почернений ($\Delta S_{ср}$) по формуле

$$\Delta S_{ср} = \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{2}.$$

Массовые доли оксидов элементов в глиноземе в процентах определяют по градуировочным графикам.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2.2.5. Градуировочные графики строят по всем стандартным образцам, но не менее чем по четырем разным точкам для каждого из определяемых оксидов, раздельно по спектрам, полученным с искровым и дуговым возбуждением, в координатах $\Delta S_{ср}$—lg C,

$$\lg \frac{I_{пр}}{I_{Al}} - \lg C \text{ или } \lg \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}} - \lg C$$

где C — массовая доля определяемого оксида элемента в стандартном образце, %;

$I_{пр} = I_{л+ф} - I_{ф}$ — интенсивность линии определяемого элемента с учетом близлежащего фона;

I_{Al} — интенсивность линии алюминия (сравнения);

$I_{ф}$ — интенсивность фона вблизи аналитической линии;

$I_{л+ф}$ — суммарная интенсивность аналитической линии и накладывающегося на эту линию фона.

По соответствующим градуировочным графикам находят массовые доли определяемых оксидов элементов в глиноземе при искровом и дуговом возбуждении спектров в процентах.

При использовании фотоэлектрических установок градуировочные графики строят в координатах $n - C$, n —lg C', lg R — lg C',

где n — напряжение на интегрирующем конденсаторе в соответствующем аналитическом канале, пропорциональное абсолютной или относительной интенсивности аналитической линии;

C' — массовая доля определяемой примеси в стандартном образце, %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю диоксида кремния, оксида железа, оксида натрия и оксида магния в глиноземе ($\overline{X}$) в процентах определяют по формуле

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где X_1 — единичный результат определения указанных оксидов, полученный при искровом или дуговом возбуждении двух спектров навески на одной фотопластинке;

X_2 — единичный результат определения указанных оксидов, полученный при искровом или дуговом возбуждении двух спектров навески на другой фотопластинке.

При использовании методов анализа с фотоэлектрической регистрацией спектров массовую долю примесей вычисляют по той же формуле,

где X_1 — единичный результат определения указанных оксидов, полученный при искровом или дуговом возбуждении двух спектров навески в первых двух сериях;

X_2 — единичный результат определения указанных оксидов, полученный при искровом или дуговом возбуждении двух спектров навески во вторых двух сериях.

2.3.2. Разность двух единичных результатов анализа одной навески, полученных с использованием одного источника возбуждения спектров на разных пластинках при фотографической или в разных сериях при фотоэлектрической регистрации спектров в течение одной смены не должна превышать значений d_2, приведенных в табл. 2.

Разность двух единичных результатов анализа, полученных в разные смены, не должна превышать значений D_2, приведенных в табл. 2.

Разность единичного результата определения массовой доли примеси в стандартном образце, используемых для контроля точности анализа, спектры которого каждый раз фотографируют со спектрами анализируемых проб, и аттестованного значения массовой доли примеси $C_{атт}$ ($\Delta d = |X - C_{атт}|$) не должна превышать значений d_2, приведенных в табл. 2.

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

Допускается использовать стандартные образцы предприятия для контроля точности результатов анализа, приготовленные в соответствии с приложением 1, только при отсутствии в Госреестре стан-

дартных образцов более высоких категорий для определенных примесей и диапазонов массовых долей.

Таблица 2

Примесь	Массовая доля примеси, %	Абсолютные допускаемые расхождения двух единичных результатов определений массовой доли примеси d_2, %, характеризующие показатель сходимости $\sigma_{сх}$		Абсолютные допускаемые расхождения двух единичных результатов определений массовой доли примеси D_2, %, характеризующие показатель воспроизводимости σ ($\overset{*}{\Delta}$)	
		Искра	Дуга	Искра	Дуга
SiO_2	От 0,003 до 0,010	0,002	0,002	0,003	0,003
	Св. 0,010 » 0,030	0,006	0,008	0,008	0,010
	» 0,030 » 0,100	0,008	0,010	0,010	0,020
	» 0,100 » 0,20	0,03	0,04	0,04	0,05
Fe_2O_3	От 0,003 до 0,010	0,002	0,002	0,002	0,003
	Св. 0,010 » 0,030	0,006	0,008	0,008	0,010
	» 0,030 » 0,100	0,008	0,010	0,010	0,020
Na_2O	От 0,01 до 0,05	—	0,01	—	0,02
	Св. 0,05 » 0,15	—	0,02	—	0,03
	» 0,15 » 0,40	0,03	0,04	0,04	0,05
	» 0,40 » 0,60	0,05	0,06	0,08	0,10
	» 0,60 » 1,00	0,07	0,09	0,09	0,10
MgO	» 0,10 » 0,40	—	0,08	—	0,10

Если величина Δd при контроле точности больше допустимых значений, результаты анализа проб не выдают, анализ следует повторить установив причины отклонения.

При расхождении единичных результатов анализа X_1 и X_2 более чем на значение d_2, анализ навески следует повторить, установив необходимое число параллельных определений (n) (с учетом двух выполненных определений) по формуле

$$n = 2\frac{(d_{\text{опыта}})^2}{(d_2)^2}$$

где $d_{\text{опыта}}$ — расхождения единичных результатов определений, полученных при выполнении анализа ($d_{\text{опыта}} = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|$);

d_2 — установленные стандартом значения величин допускаемых расхождений (по табл. 2).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из n единичных определений при доверительном интервале, соответствующем доверительному интервалу среднего арифметического, которое было бы получено при соответствии $|X_1 - X_2|$ нормативам табл. 2.

При выполнении параллельных определений массовой доли диоксида кремния в дуговом и искровом источниках, если расхождения между средними результатами анализа диоксида кремния в дуге и искре $|\overline{X}_{\text{искр}} - \overline{X}_{\text{дуг}}|$ независимо от n для $\overline{X}_{\text{искр}}$ и $\overline{X}_{\text{дуг}}$ не превышают значения

$$|\overline{X}_{\text{искр}} - \overline{X}_{\text{дуг}}| < 0{,}5\ (d_{2\ \text{искр}} + d_{2\ \text{дуг}}),$$

за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ из результатов определения массовой доли этой примеси, полученных в дуге и искре

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_{\text{искр}} + \overline{X}_{\text{дуг}}}{2}.$$

Если указанное условие не выполняется, за окончательный результат принимают $\overline{X}_{\text{дуг}}$, не учитывая $\overline{X}_{\text{искр}}$.

2.3.1, 2.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

3. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ БУФЕРНОЙ СМЕСИ

Метод основан на испарении смеси глинозема с буфером в высоковольтной конденсированной искре. Спектры регистрируют на спектрографе средней дисперсии с кварцевой оптикой.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

3.1.1. Для проведения анализа применяют аппаратуру, материалы и реактивы, указанные в п. 2.1 и дополнительно следующие:

кобальта окись особой чистоты по ТУ 6—09—1518;

литий сернокислый особой чистоты по ТУ 6—09—3463;

буферную смесь; готовят из дробленого спектрально-чистого угля, окиси кобальта и сернокислого лития в соотношении 20 : 3 : 1,5.

Смесь перемешивают на фильтровальной бумаге или кальке, затем помещают между стенками стакана истирателя и пестиком. Стакан закрывают, вставляют в гнездо истирателя и измельчают в течение 2 мин. После измельчения смесь высыпают в фарфоровую или плексигласовую чашку. Следующие порции буферной смеси в таком же соотношении и растертые таким же образом высыпают в ту же чашку. Затем из чашки смесь высыпают на лист кальки и перемешивают в течение 1 ч перекатыванием буферной смеси с угла на угол. Смесь хранят в закрытых полиэтиленовых сосудах.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Готовят смесь глинозема с буферной смесью. Для этого навеску глинозема массой 1 г смешивают с 2,5 г буферной смеси и измельчают в истирателе в течение 4 мин, как указано в п. 2.2.1.

3.2.2. Готовят смеси не менее четырех разных стандартных образцов глинозема с буферной смесью. Для этого стандартные образцы глинозема массой по 1 г смешивают каждый с 2,5 г буферной смеси и измельчают в истирателе в течение 4 мин, как указано в п. 2.2.1. Очистку мелющих агрегатов выполняют, как указано в п. 2.2.2.

3.2.3. Смеси глинозема и стандартных образцов готовят на буферной смеси одного приготовления. Если градуировочные графики, построенные по стандартным образцам, приготовленным на предыдущей и последующей буферной смеси, не совпадут, то смеси глинозема и стандартных образцов готовят на вновь приготовленной буферной смеси.

3.2.4. Приготовленные смеси набивают в каналы угольных электродов и электроды устанавливают в нижнем электрододержателе штатива спектрографа. В верхний электрододержатель устанавливают электрод, заточенный на усеченный конус.

Спектры определяемых элементов получают в разряде конденсированной высоковольтной искры, включенной по неуправляемой схеме, при расстоянии между электродами 2,5 мм, силе тока 3 А, емкости конденсаторов 0,02 мкФ, самоиндукции 0,15 мГ. Система освещения щели трехконденсорная, при этом линза F-75 используется с большим отверстием, а промежуточная линза F-275 устанав-

ливается на расстоянии 158 мм от щели спектрографа. Ширина щели спектрографа 0,020 мм.

Промежуточная диафрагма круглая.

Фотографирование спектров производят без предварительного обыскривания. Экспозиция зависит от чувствительности фотопластинок, но не менее 20 с.

Спектры смесей глинозема и стандартных образцов фотографируют дважды на одной фотопластинке. После фотографирования каждого спектра электрододержатели и изоляторы протирают чистой ватой, смоченной спиртом.

Обработку фотопластинок выполняют по ГОСТ 3221.

3.2.5. Фотопластинку помещают на микрофотометр и измеряют почернения аналитических линий определяемых элементов и элементов сравнения в единицах логарифмической шкалы микрофотометра. Длины волн аналитических линий приведены в табл. 6.

Таблица 6*

Массовая доля оксидов определяемых элементов в глиноземе, %	Длина волны аналитической линии, нм	
	определяемого элемента	элемента сравнения
Св. 0,01 до 0,5	Si 288,16	Co 288,64
» 0,01 » 0,1	Fe 302,06	Co 288,64
» 0,2 » 1	Na 330,23	Li 274,13

* Табл. 3—5 исключены.

Дальнейшую обработку результатов фотометрирования и построение градуировочных графиков выполняют, как указано в пп. 2.2.4 и 2.2.5.

Градуировочные графики строят по спектрам всех стандартных образцов только в координатах ΔS—$\lg C$.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю диоксида кремния, оксида железа и оксида натрия в товарном глиноземе вычисляют по п. 2.3.1.

Допускаемые расхождения единичных результатов анализа, алгоритмы оперативного контроля сходимости и точности — по п. 2.3.2.

Выполнение анализа при использовании фотоэлектрического способа регистрации спектров — по п. 2.2.3а.

Контроль воспроизводимости — по п. 9 ГОСТ 23201.0, контроль арбитражными методами химического анализа — по п. 10 ГОСТ 23201.0.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3.2. **(Исключен, Изм. № 2).**

4. МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ В ГЛИНОЗЕМЕ ПРИМЕСЕЙ ФТОРА от 0,01 до 3 % И ЛИТИЯ до 5 %

Метод основан на испарении смеси глинозема с угольным порошком и бифторидом калия из канала угольного электрода в дуге постоянного тока. Для устранения систематической погрешности, возникающей вследствие влияния фтора и лития на интенсивность спектральных линий, к пробе добавляют бифторид калия. Спектры регистрируют на спектрографе средней дисперсии с кварцевой оптикой.

4.1. Аппаратура, материалы и реактивы

4.1.1. Для проведения анализа применяют аппаратуру, материалы и реактивы, указанные в п. 2.1, и дополнительно следующие:

угольные электроды с каналом диаметром 1,5 мм, глубиной 6—7 мм, толщиной стенок 0,8—1,0 мм, высотой проточенной части 6—8 мм; готовят из спектрально-чистого угля; допускается использовать угольные электроды с каналом диаметром и глубиной 3—4 мм;

воронку из плексигласа с трамбовкой из пластмассы (для уплотнения пробы в канале угольного электрода);

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1200 °С;

калий бифторид (калий фтористый кислый) ос.ч. по ТУ 6—09—4672, готовят следующим образом: пробу реактива измельчают в ступке из плексигласа до пудры, высыпают в сосуд из полиэтилена и хранят в эксикаторе над силикагелем.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Перед анализом прокаливают глинозем и стандартные образцы при 1100 °С до постоянной массы, кроме негигроскопичного глинозема, содержащего более 70 % α-Al_2O_3.

Массовую долю α-Al_2O_3 в процентах определяют по ГОСТ 6912.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.2.2. Готовят смесь прокаленного глинозема с угольным порошком и бифторидом калия. Для этого глинозем массой 0,75 г смешивают с 1,3 г дробленого угля и 0,2 г бифторида калия на листке кальки до получения однородной массы и измельчают в истирателе, как указано в п. 2.2.1.

4.2.3. Готовят смеси не менее четырех разных стандартных образцов глинозема с угольным порошком и бифторидом калия. Для этого стандартные образцы массой по 0,75 г смешивают каждый с 1,3 г дробленого угля, 0,2 г бифторида калия на листке кальки до получения однородной массы и измельчают в истирателе, как указано в п. 2.2.1. Очистку мелющих агрегатов выполняют, как указано в п. 2.2.2.

4.2.4. Подготовленные смеси глинозема и стандартные образцы набивают, используя воронку, в каналы угольных электродов, уплотняя смесь трамбовкой. После заполнения канала удаляют частицы глинозема, попавшие на боковую поверхность электрода. Электрод устанавливают в нижний электрододержатель штатива и используют как анод дуги постоянного тока. В верхний электрододержатель устанавливают угольный электрод, заточенный на полусферу (катод). Расстояние между электродами 2,0 мм. Освещение щели спектрографа трехконденсорное (в соответствии с паспортом спектрографа). Ширина щели 0,020—0,025 мм, промежуточная диафрагма прямоугольная, высотой 5 мм. Фотопластинки должны иметь чувствительность, достаточную для получения нормальных почернений аналитических линий. Экспозицию начинают при силе тока 4—4,5 А, и в течение первых 5 с плавно увеличивают силу тока до 13—14 А. Экспозицию начинают при силе тока 4—5 А, в течение первых 3—5 с экспозиции она возрастает до 13—14 А, что достигается или механическим изменением положения подвижного регулятора реостата или созданием любой эффективной электрической схемы с управляющим реле любого типа. Суммарная экспозиция 20—30 с.

Для анализа используют по одной навеске стандартных образцов и проб, на каждой фотопластинке фотографируют дважды спектры стандартных образцов и анализируемых проб.

После фотографирования каждого спектра электрододержателя и изоляторы протирают чистой ватой, смоченной этиловым спиртом, расход — по п. 2.1.1. Обработку пластинок выполняют по ГОСТ 3221.

4.2.5. Фотопластинку помещают на микрофотометр и измеряют почернения аналитических линий определяемых элементов и эле-

ментов сравнения в единицах логарифмической шкалы микрофотометра. Длины волн аналитических линий указаны в табл. 7.

Таблица 7

Длина волны аналитической линии, нм	
Определяемого элемента	Элемента сравнения
Si 250,69	Al 226,35 Al 237,84
Si 251,61	Al 226,35 Al 266,92
Si 288,16	Al 226,35 Al 292,78
Si 288,16	Al 293,60 Al 305,99
Fe 259,94	Al 226,35 Al 237,84 Al 292,78 Al 293,60
Fe 302,06	Al 226,35 Al 237,84 Al 292,78 Al 293,60 Al 305,99
Na 330,2	Al 226,35 Al 237,84 Al 292,78 Al 293,60 Al 305,99 K 344,67

Дальнейшую обработку результатов фотометрирования и построение градуировочных графиков выполняют, как указано в пп. 2.2.4 и 2.2.5.

4.3. Массовую долю определяемых примесей — диоксида кремния, оксида железа и оксида натрия в глиноземе вычисляют по п. 2.3.1.

Допускаемые расхождения единичных результатов анализа, оперативный контроль сходимости и точности — по пп. 2.3.2 и 2.3.3.

Выполнение анализа при использовании фотоэлектрического способа регистрации спектров — по п. 2.2.3а настоящего стандарта. Контроль воспроизводимости результатов анализа — по п. 9 ГОСТ 23201.0, контроль арбитражными методами химического анализа — по п. 10 ГОСТ 23201.0.

4.2.4—4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

4.3.1, 4.3.2. **(Исключены, Изм. № 2).**

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Обязательное

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МАССОВОЙ ДОЛИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, НАТРИЯ И КРЕМНИЯ В ГЛИНОЗЕМЕ

Для приготовления стандартного образца глинозема (ГСО, ОСО, СОП) подбирают производственные пробы с различным содержанием примесей. Пробы с высоким содержанием определяемых примесей отбирают, когда глинозем загрязнен оксидами железа, кремния или щелочных металлов в результате нарушения технологии при получении гидрооксида алюминия или при последующей кальцинации.

Стандартный образец предприятия для определения массовой доли и контроля точности при выполнении анализа в глиноземе марки ГНК отбирают из проб глинозема соответствующей марки, полученного по технологическому регламенту.

Пробы с высоким и низким содержанием определяемых примесей могут подбираться из глиноземов, выпускаемых различными предприятиями, если не возникает значительных систематических погрешностей за счет различия в фазовом и гранулометрическом составе проб и стандартных образцов.

Пробы с меньшими массовыми долями примесей готовят из проб с высокой массовой долей примесей разбавлением наиболее чистым глиноземом. Если нет глинозема с малой массовой долей примеси оксида натрия, то допускается готовить пробы с меньшими массовыми долями оксида натрия посредством отмывки его из глинозема горячей водой.

Готовить стандартные образцы синтетически не допускается, так как при этом могут возникать систематические погрешности за счет влияния минералогического состава примесей на интенсивность спектральных линий. Допускается использовать стандартные образцы (ГСО, ОСО, СОП) заданного состава, полученные в лабораторных или полупромышленных деконозерах карбонизацией или выкручиванием алюминатных растворов определенного состава в зависимости от производственной технологии, применяемой на предприятии.

Для каждого определяемого элемента число стандартных образцов должно быть не менее четырех и они должны охватывать весь диапазон определяемых массовых долей, а именно: массовая доля определяемого оксида в одном стандартном образце не должна отличаться от массовой доли этой примеси во втором, последующем по содержанию стандартном образце, более чем в два раза.

Пробы для приготовления стандартных образцов отбирают массой около 3 кг, просеивают через сито с сеткой № 18 по ГОСТ 6613. Остаток на сите измельчают в ступке из термокорунда до полного прохождения через сито.

Далее массу пробы тщательно перемешивают в течение 3—4 ч. Из подготовленной пробы квартованием отбирают частные пробы по 80—100 г каждая. Оценку однородности стандартных образцов, применяемых для контроля партий товарного глинозема выполняют по ГОСТ 8.531, аттестацию — по ГОСТ 8.532.

При изменении сырья или технологии производства глинозема стандартные образцы должны быть приготовлены вновь из соответствующих производственных проб.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Обязательное

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ГЛИНОЗЕМА С УГОЛЬНЫМ ПОРОШКОМ

Для глинозема разной крупности время измельчения меняется в широких пределах. Чем мельче глинозем, тем труднее его измельчить до требуемых размеров. Играет роль не сам размер частиц, а степень разрушения сростков кристаллов глинозема, образующихся при карбонизации или выкручивании алюминатных растворов и дальнейшей кальцинации гидрата окиси алюминия. Обычно достаточно измельчать пробы глинозема до —0,025 мм (80—90 % пробы).

При использовании вибрационных истирателей (типа 75[®]-Др и аналогичных) время измельчения составляет 2—4 мин, при использовании механических ступок — 10—40 мин, при ручном истирании в ступках из термокорунда время измельчения, необходимое для получения стабильных результатов, значительно увеличивается.

Методика определения продолжительности измельчения проб глинозема или их смесей с угольным порошком или буфером, на примере использования вибрационного истирателя для химических проб типа 75[®]-Др, следующая:

подготавливают 6 смесей (по две параллельных каждой смеси) типичного для данного предприятия глинозема с дробленым спектрально-чистым углем, в весовом отношении 1 : 2.

Далее их измельчают 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4 мин (две параллельных смеси в данном режиме измельчения). Спектры полученных проб фотографируют дважды на двух разных фотопластинках в условиях соответствующего стандарта.

Фотометрируют полученные спектрограммы и усредняют соответствующие ΔS для каждого элемента, для данного режима измельчения (среднее из 8 спектрограмм).

Строят градуировочные кривые зависимости ΔS_i от i-го времени измельчения и находят время измельчения, как время, при котором ΔS становится постоянным для всех определяемых элементов (кремния, железа и натрия), i — номер соответствующего режима измельчения.

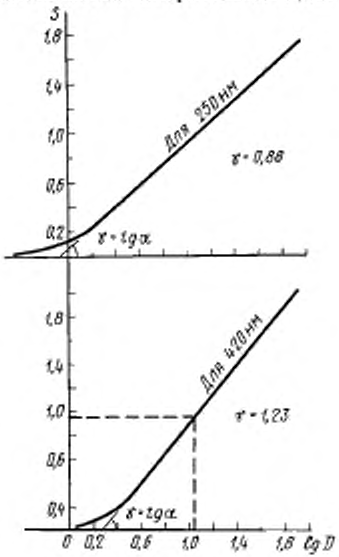
При использовании ручного истирания или автоматических ступок методика определения времени измельчения не меняется, но испытывают другие промежутки времени, например: 20, 30, 40, 50 и 60 мин.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

ПОСТРОЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ЭМУЛЬСИИ ФОТОПЛАСТИНОК

Для построения характеристической кривой эмульсии фотографической пластинки выполняют следующие операции:

проверяют правильность юстировки осветительной системы щели спектрографа. Для этого перед щелью спектрографа устанавливают диафрагму с высотой выреза не менее, чем высота рабочей части девятиступенчатого ослабителя. При этой диафрагме фотографируют спектр железа. Фотопластинку обрабатывают по ГОСТ 3221 и фотометрируют на микрофотометре. Высоту измерительной щели микрофотометра уменьшают до 2—3 мм и промеряют последовательно почернения по всей высоте спектральной линии, следя за параллельностью измерительной щели и измеряемого участ



Характеристические кривые фотопластинок типа «Микро»

ка спектральной линии. Различие в почернениях измеряемых участков линии не должно превышать 0,01 в единицах логарифмической шкалы микрофотометра. Если изменение почернений разных участков фотометрируемой линии больше 0,01, необходимо провести более тщательную юстировку осветительной системы щели спектрографа:

устанавливают перед щелью спектрографа девятиступенчатый ослабитель;

фотографируют спектр железа и спектр глинозема, содержащего наибольшие массовые доли примесей, при экспозициях 5, 10 и 15 с;

обрабатывают и фотометрируют фотопластинку, как указано выше. Высота измерительной щели должна быть меньше самой малой высоты ступени ослабителя (примерно три четверти высоты ступени). При хорошей юстировке спектрографа и правильном изготовлении ослабителя, почернения наиболее плотной (первой) ступени и контрольной (девятой или десятой) ступени, должны быть близки. Значительная разница в почернениях одной и той же линии на крайних ступенях ослабителя (например, первой ступени 1,48, а контрольной — 1,67) указывает на необходимость улучшить освещение щели спектрографа или проверить калибровку ослабителя. Допускаемое расхождение между почернениями крайних ступеней ослабителя не должно превышать 0,05 единиц при почернениях этих ступеней более 1,00 и 0,02 единиц при почернениях крайних ступеней ослабителя менее 1,00 единиц логарифмической шкалы микрофотометра.

Наклон прямолинейного участка характеристической кривой (γ) зависит от длины волны, поэтому характеристическую кривую отстраивают для данной области длин волн. На чертеже приведены характеристические кривые для области 250 и 420 нм, для фотопластинки типа «Микро», чувствительностью 90 ед.

Пример расчета интенсивности спектральной линии хрома Cr 425,4 нм по ее почернениям, приведен в таблице.

Номер	S	$\lg I$	I
1	0,20	0,36	2,3
2	0,56	0,72	5,2
3	0,95	1,04	14,0
4	1,15	1,20	17,5

Особенно тщательно следует отстраивать участок характеристической кривой для области недодержек (переход от прямолинейного участка к криволинейному для малых почернений).

При практической работе допускается использовать специальные приспособления для перехода от почернений к интенсивности аналитических линий и фона, на основе характеристических кривых эмульсии фотопластинок для соответствующих областей длин волн.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Л.В. Друцкая, канд. техн. наук; **Т.Г. Большинская; А.Е. Трофимова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04.07.78 № 1795**

3. **Периодичность проверки — 5 лет**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения
ГОСТ 8.531—85	Приложение 1
ГОСТ 8.532—85	Приложение 1
ГОСТ 3221—85	2.1.1; 2.2.3; 3.2.4; 4.2.4; приложение 3
ГОСТ 6613—86	Приложение 1
ГОСТ 6912—87	4.2.1
ГОСТ 10691.1-84—ГОСТ 10691.4-84	2.1.1
ГОСТ 18300—87	2.1.1
ГОСТ 23201.0—78	1, 2.2.3а; 3.3.1; 4.3
ТУ 6—09—1518—77	3.1.1
ТУ 6—09—3463—80	3.1.1
ТУ 6—09—4672—78	4.1.1
ТУ 6—17—109—82	2.1.1
ТУ 6—17—704—75	2.1.1
ТУ 6—17—975—87	2.1.1
ТУ 036022 1181—097—85	2.1.1

5. **Ограничение срока действия снято по решению Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1996 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в марте 1988 г., в июле 1989 г., апреле 1992 г. (ИУС 6—88, 12—89, 7—92)**

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *А.В.Прокофьева*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

И[illegible]08.95. Сдано в набор 13.01.97. Подписано в печать 03.02.97.
[illegible] ч.-изд.л. 1,50. Тираж 168 экз. С/Д 2221. Зак. 322.

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru