ГОСТ 1429.14—2004

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРИПОИ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫЕ

Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа

Издание официальное

БЗ 7—2002/118

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Российской Федерацией, Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 500 «Олово»

2 ВНЕСЕН Госстандартом России

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 17 от 1 апреля 2004 г., по переписке)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	Азстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	Узстандарт
Украина	Госпотребстандарт Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 октября 2004 г. № 41-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 1429.14—2004 введен в действие непосредственно в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2005 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 1429.14—77

© ИПК Издательство стандартов, 2004

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 2
4 Требования безопасности 2
5 Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра искровым разрядом 3
5.1 Метод анализа 3
5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы . . . 4
5.3 Подготовка к анализу 5
5.4 Проведение анализа 5
5.5 Обработка результатов 6
5.6 Контроль качества результатов анализа 7
6 Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой 8
6.1 Метод анализа 8
6.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы . . . 9
6.3 Подготовка к анализу 10
6.4 Проведение анализа 11
6.5 Обработка результатов 12
6.6 Контроль качества результатов анализа 13
Приложение А Условия проведения анализа и технические характеристики приборов 14
Приложение Б Библиография 14
Приложение В Нормативные документы, действующие на территории Российской Федерации 14

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРИПОИ ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫЕ

Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа

Tin-lead solders. Methods of atomic-emission spectral analysis

Дата введения 2005—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра искровым разрядом и индуктивно связанной плазмой для определения содержания элементов в оловянно-свинцовых припоях.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.016—79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030—81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019—80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 244—76 Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия

ГОСТ 849—97 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859—2001 Медь. Марки

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 1429.0—77 Припои оловянно-свинцовые. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 1467—93 Кадмий. Технические условия
ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия
ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия
ГОСТ 4160—74 Калий бромистый. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9849—86 Порошок железный. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10297—94 Индий. Технические условия
ГОСТ 10928—90 Висмут. Технические условия
ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 19627—74 Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия
ГОСТ 19671—91 Проволока вольфрамовая для источников света. Технические условия
ГОСТ 19807—91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки
ГОСТ 21930—76 Припои оловянно-свинцовые в чушках. Технические условия
ГОСТ 21931—76 Припои оловянно-свинцовые в изделиях. Технические условия
ГОСТ 22306—77 Металлы высокой и особой чистоты. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25664—83 Метол (4-метиламинофенолсульфат). Технические условия
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 30331.3—95 (МЭК 364-4-41—92)/ГОСТ Р 50571.3—94 (МЭК 364-4-41—92) Электроустановки зданий. Часть 4. Требования по обеспечению безопасности. Защита от поражения электрическим током

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа должны соответствовать ГОСТ 1429.0, ГОСТ 25086 и ГОСТ 22306.

3.2 Отбор и подготовку проб припоев проводят по ГОСТ 21930 и ГОСТ 21931.

3.3 Для установления градуировочной зависимости используют не менее трех стандартных образцов или стандартных растворов с известной концентрацией элементов.

4 Требования безопасности

4.1 При анализе оловянно-свинцовых припоев все работы в лаборатории спектрального анализа должны проводиться на приборах и электроустановках, соответствующих [1] и требованиям ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 30331.3.

4.2 При использовании и эксплуатации электроприборов и электроустановок в процессе проведения анализа припоев следует соблюдать требования ГОСТ 12.3.019, правила эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные национальными органами Энергонадзора, и правила техники безопасности при эксплуатации установок потребителей [2].

4.3 Все приборы и электроустановки должны быть снабжены устройствами для заземления, соответствующими ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ 30331.3. Заземление должно соответствовать [1].

4.4 Анализ оловянно-свинцовых припоев проводят в помещениях, оборудованных общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

4.5 Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны оксидов углерода и азота и аэрозолей металлов в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации по ГОСТ 12.1.005, для защиты от электромагнитных излучений и ожога ультрафиолетовыми лучами каждый источник возбуждения спектра необходимо помещать в приспособление, оборудованное местной вытяжной вентиляцией и защитным экраном по ГОСТ 12.1.019.

4.6 Станок, используемый для заточки угольных электродов, должен иметь встроенный пылеприемник вытяжной вентиляции для предотвращения попадания угольной пыли в воздух рабочей зоны в количествах, превышающих предельно допустимые.

4.7 Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны — по ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.016.

4.8 Утилизацию, обезвреживание и уничтожение вредных отходов от анализов необходимо проводить в соответствии с санитарными правилами, утвержденными национальными органами здравоохранения.

4.9 Для обеспечения пожарной безопасности следует соблюдать требования ГОСТ 12.1.004. Помещения лаборатории должны иметь средства огнетушения согласно ГОСТ 12.4.009.

4.10 Персонал лаборатории должен быть обеспечен бытовыми помещениями и устройствами согласно [3] по группе производственных процессов IIIа.

4.11 Персонал лаборатории должен быть обеспечен спецодеждой и другими средствами индивидуальной защиты согласно типовым отраслевым нормам бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий цветной металлургии по нормативным документам.

5 Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра искровым разрядом

5.1 Метод анализа

Метод основан на возбуждении спектра искровым разрядом с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотографическим или фотоэлектрическим способом. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их содержания в пробе.

Метод обеспечивает количественное определение массовых долей элементов в оловянно-свинцовых припоях в диапазоне, %:

сурьма — от 0,040 до 0,600;
медь » 0,010 » 0,175;
висмут » 0,030 » 0,300;
железо » 0,005 » 0,020;
никель » 0,004 » 0,080;
мышьяк » 0,005 » 0,070;
цинк » 0,0020 » 0,0075;
кадмий » 0,010 » 0,045

и полуколичественное определение алюминия и цинка при массовых долях менее 0,002 % и мышьяка — менее 0,005 %.

Допускаемые погрешности результатов анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Нормы погрешности результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$)

В процентах

Наименование элемента	Диапазон массовых долей элементов	Допускаемая погрешность ± Δ
Сурьма	От 0,040 до 0,050 включ.	0,006
	Св. 0,050 » 0,100 »	0,010
	» 0,100 » 0,300 »	0,024
	» 0,300 » 0,500 »	0,048
	» 0,50 » 0,60 »	0,07

Окончание таблицы 1

В процентах

Наименование элемента	Диапазон массовых долей элементов	Допускаемая погрешность ± Δ
Медь	От 0,010 до 0,030 включ. Св. 0,030 » 0,050 » » 0,050 » 0,100 » » 0,100 » 0,175 »	0,003 0,005 0,010 0,017
Висмут	От 0,030 до 0,050 включ. Св. 0,050 » 0,100 » » 0,100 » 0,300 »	0,005 0,010 0,024
Железо	От 0,005 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,020 »	0,001 0,002
Никель	От 0,004 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,030 » » 0,030 » 0,050 » » 0,050 » 0,080 »	0,001 0,003 0,005 0,010
Мышьяк	От 0,005 до 0,010 включ. Св. 0,010 » 0,030 » » 0,030 » 0,050 » » 0,050 » 0,070 »	0,001 0,003 0,005 0,007
Цинк	От 0,0020 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 » 0,0050 » » 0,0050 » 0,0075 »	0,0004 0,0005 0,0008
Кадмий	От 0,010 до 0,030 включ. Св. 0,030 » 0,045 »	0,003 0,005

5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Спектрограф кварцевый типа ИСП-30 или аналогичные приборы.

Спектрометр типов ДФС-36 (40, 41, 51), МФС-4 (6, 8) или аналогичные приборы.

Генератор искры типов ИГ-3, ИВС-23, УГЭ-1(4) или аналогичные приборы.

Микрофотометр МФ-2, МД-100 и других типов.

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

Станок для заточки электродов, напильник или другие приспособления для обработки анализируемой поверхности электродов.

Стандартные образцы состава оловянно-свинцовых припоев: ГСО 1930-80 — ГСО 1938-80, ГСО 1926-80 — ГСО 1929-80, стандартные образцы предприятий (СОП), разработанные по ГОСТ 8.315.

Угли спектральные марок ОСЧ-7-3, С-2, С-3 в виде прутков диаметром 6—7 мм.

Вольфрам по ГОСТ 19671.

Печь тигельная или муфельная любого типа с терморегулятором.

Тигли графитовые или фарфоровые по ГОСТ 9147.

Изложница для отливки электродов круглого сечения диаметром 8 мм, длиной 50—75 мм или другой формы в зависимости от типа применяемого прибора.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фотопластинки спектрографические типов ПФС-01, ПФС-02 или другого типа, обеспечивающие нормальные плотности почернения аналитических линий, линий сравнения и фона по [4].

Фотокюветы или другая посуда для обработки фотопластинок.

Сушильный шкаф любого типа для сушки фотопластинок, обеспечивающий нагрев воздуха до 30 °С, или комнатный кондиционер любого типа.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Проявитель, состоящий из двух растворов:
Раствор 1:
- метол (параметиламинофенол сульфат) по ГОСТ 25664 — 2,3 г;
- натрий сернистокислый (сульфит натрия) кристаллический по ГОСТ 195 — 26 г;
- гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627 — 11,5 г;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 $см^3$.

Раствор 2:
- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83 — 42 г;
- калий бромистый по ГОСТ 4160 — 7 г;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — 1000 $см^3$.

Перед проявлением растворы 1 и 2 смешивают в объемном соотношении 1:1.
Фиксажный раствор:
- тиосульфат натрия по ГОСТ 244 — 400 г;
- натрий сернистокислый по ГОСТ 195 — 25 г;
- кислота уксусная по ГОСТ 61 — 8 $см^3$;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709 — до 1000 $см^3$.

Допускается применение проявителя и фиксажа других составов, не ухудшающих качества фотографической регистрации спектра.

5.3 Подготовка к анализу

5.3.1 Пробы для анализа должны быть в виде литых стержней диаметром 8 мм, длиной 35—70 мм. Допускается изменять форму образца пробы в зависимости от вида применяемого прибора.

5.3.2 Пробы, поступающие на анализ в виде стружки, переплавляют в стержни, расплавляя под слоем канифоли в предварительно нагретых графитовых или фарфоровых тиглях и разливая полученный расплав в изложницу.

5.3.3 В качестве противоэлектродов для стандартных образцов (СО) используют соответствующий СО, для проб — электрод из соответствующей пробы припоя. Допускается в качестве противоэлектрода использовать угольный стержень, заточенный на плоскость или усеченный конус с площадкой диаметром 1—2 мм, или электрод из вольфрама по ГОСТ 19671.

5.3.4 Перед проведением анализа торцы стержней анализируемых и стандартных образцов затачивают на плоскость и протирают спиртом. На обработанной поверхности анализируемых проб и СО не должно быть раковин, трещин и других дефектов.

5.4 Проведение анализа

5.4.1 Подготовку спектрографа или спектрометра к выполнению анализов проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и обслуживанию прибора.

Источником возбуждения спектра является искровой разряд между стержнями анализируемых образцов и противоэлектродов, получаемый от искрового генератора, работающего в режиме высоковольтной искры. Режимы работы искрового генератора и параметры работы спектрографа и спектрометра выбирают оптимальными в зависимости от типа прибора.

Рекомендуемые условия проведения анализа и технические характеристики приборов приведены в приложении А.

Рекомендуемые аналитические линии и линии сравнения приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Рекомендуемые аналитические линии и линии сравнения

В нанометрах

Наименование элемента	Длина волны аналитической линии	Длина волны линии сравнения
Сурьма	206,0 252,8	241,0 или фон 241, 0 или фон
Медь	327,3	322,3 или 321,8
Висмут	306,7	322,3 или 321,8
Железо	259,9 302,0 358,1	322,3 или 321,8 322,3 или 321,8 322,3 или 321,8

Окончание таблицы 2

В нанометрах

Наименование элемента	Длина волны аналитической линии	Длина волны линии сравнения
Никель	305,0 341,5 352,5	322,3 или 321,8 322,3 или 321,8 322,3 или 321,8
Мышьяк	234,9	236,8 или фон
Цинк	213,9 330,2 334,5	322,3 или 321,8 322,3 или 321,8 322,3 или 321,8
Кадмий	346,7	322,3 или 321,8
Алюминий	308,2 396,1	— —

Допускается использовать другие аналитические линии при условии получения метрологических характеристик, отвечающих требованиям настоящего стандарта.

5.4.2 Проведение анализа с фотографической регистрацией спектра

В кассету спектрографа помещают фотопластинки двух типов.

В длинноволновую часть спектра помещают фотопластинки типа ПФС-01, в коротковолновую часть спектра — типа ПФС-02.

Спектрограммы анализируемых проб и стандартных образцов должны быть получены на одной и той же пластинке.

Для каждой пробы и СО получают не менее двух спектрограмм.

Экспонированную фотопластинку проявляют, фиксируют и сушат. Полученные фотопластинки со спектрограммами устанавливают на микрофотометр и измеряют плотность почернения аналитических линий определяемых элементов и линий сравнения. В качестве линии сравнения используют линию олова.

Для полуколичественного определения алюминия и цинка при массовых долях менее 0,002 % и мышьяка — менее 0,005 % визуально сравнивают плотность почернения аналитических линий алюминия, цинка и мышьяка в стандартных образцах (СОП) и пробах.

5.4.3 Проведение анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра

Инструментальные параметры спектрометра устанавливают в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения массовых долей элементов.

Для каждого определяемого элемента с выходного измерительного устройства снимают показания зарегистрированных значений величин интенсивности излучений в спектре стандартных образцов для построения градуировочного графика и проб для оценки содержания определяемых элементов по этому графику. При управлении спектрометром от ЭВМ показания зарегистрированных значений интенсивности излучений вводят в долговременную память компьютера.

Для каждой пробы и СО регистрируют не менее двух результатов измерений.

При полуколичественном определении алюминия, цинка или мышьяка сравнивают показания зарегистрированных значений интенсивности аналитических линий алюминия, цинка и мышьяка в пробе и стандартном образце предприятия (СОП), делая полуколичественную оценку при наличии этих элементов в пробе.

5.5 Обработка результатов

Массовые доли элементов в анализируемых пробах определяют по градуировочным графикам. Для построения градуировочных графиков применяют методы трех эталонов, твердого градуировочного графика, контрольного эталона. При обработке результатов анализа на ЭВМ градуировочные графики могут представляться в виде полиномиальных уравнений разных степеней.

При проведении анализа фотографическим методом градуировочные графики строят в координатах: $\Delta S - \lg C$ или $\lg I_1/I_0 - \lg C$, где ΔS — разность почернения аналитической линии определяемого элемента и линии сравнения (фона); C — массовая доля определяемого элемента в СО; I_1 и I_0 — интенсивность аналитической линии определяемого элемента и линии сравнения или фона вблизи линии определяемого элемента.

При проведении анализа фотоэлектрическим методом градуировочные графики строят в координатах: N — $\lg C$, где N — среднее значение показателей выходного измерительного устройства; C — массовая доля определяемого элемента в СО.

При управлении спектрометром от ЭВМ калибровку спектрометра и получение результатов анализа проводят в соответствии с техническим описанием на прилагаемое к спектрометру программное обеспечение. Результаты параллельных определений и их среднеарифметические значения считывают с экрана монитора или печатающего устройства.

За результат анализа принимают среднеарифметическое двух результатов параллельных определений, если расхождение между ними не превышает значения норматива оперативного контроля сходимости d, приведенного в таблице 3.

Таблица 3 — Нормативы оперативного контроля качества результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$)

В процентах

Наименование элемента	Диапазон массовых долей элемента	Норматив оперативного контроля		Норматив контроля погрешности K
		сходимости d	воспроизводимости D	
Сурьма	От 0,040 до 0,050 включ.	0,008	0,012	0,005
	Св. 0,050 » 0,100 »	0,017	0,024	0,008
	» 0,100 » 0,300 »	0,025	0,028	0,020
	» 0,300 » 0,500 »	0,084	0,120	0,040
	» 0,50 » 0,60 »	0,017	0,24	0,06
Медь	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,007	0,002
	Св. 0,030 » 0,050 »	0,009	0,012	0,004
	» 0,050 » 0,100 »	0,017	0,024	0,008
	» 0,100 » 0,175 »	0,020	0,028	0,014
Висмут	От 0,030 до 0,050 включ.	0,009	0,012	0,004
	Св. 0,050 » 0,100 »	0,017	0,024	0,008
	» 0,100 » 0,300 »	0,020	0,028	0,020
Железо	От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003	0,001
	Св. 0,010 » 0,020 »	0,005	0,007	0,002
Никель	От 0,004 до 0,010 включ.	0,002	0,003	0,001
	Св. 0,010 » 0,030 »	0,005	0,007	0,002
	» 0,030 » 0,050 »	0,008	0,012	0,004
	» 0,050 » 0,080 »	0,017	0,024	0,008
Мышьяк	От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003	0,001
	Св. 0,010 » 0,030 »	0,005	0,007	0,002
	» 0,030 » 0,050 »	0,008	0,012	0,004
	» 0,050 » 0,070 »	0,017	0,024	0,006
Цинк	От 0,0020 до 0,0030 включ.	0,0005	0,0007	0,0003
	Св. 0,0030 » 0,0050 »	0,0017	0,0024	0,0004
	» 0,0050 » 0,0075 »	0,0025	0,0028	0,0007
Кадмий	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,007	0,002
	Св. 0,030 » 0,045 »	0,008	0,012	0,004

При получении результатов параллельных определений с расхождением более допускаемого d анализ пробы повторяют.

При повторном превышении норматива оперативного контроля сходимости d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа, и устраняют их.

5.6 Контроль качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа проводят по ГОСТ 25086 и другим нормативным документам.

Контроль точности результатов анализа осуществляют не реже одного раза в месяц, а также после длительных перерывов и других изменений, влияющих на результаты анализа.

В качестве норматива при оперативном контроле точности результатов анализа используют значения норматива контроля погрешности K, приведенные в таблице 3.

Нормативы оперативного контроля сходимости для двух результатов параллельных определений d и воспроизводимости двух результатов анализа D приведены в таблице 3.

6 Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой

6.1 Метод анализа

Метод основан на возбуждении спектра индуктивно связанной плазмой с последующей регистрацией излучения спектральных линий фотоэлектрическим способом. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе. Пробу предварительно растворяют в смеси соляной и азотной кислот.

Метод обеспечивает определение массовых долей элементов в оловянно-свинцовых припоях в диапазоне, %:

свинец — от 0,1 до 95,0;
олово » 0,1 » 95,0;
алюминий » 0,0005 » 0,5;
висмут » 0,003 » 1,0;
железо » 0,0005 » 0,5;
индий » 0,003 » 1,0;
кадмий » 0,0002 » 1,0;
медь » 0,0002 » 10,0;
мышьяк » 0,003 » 1,0;
никель » 0,0002 » 0,05;
сурьма » 0,003 » 20,0;
цинк » 0,0002 » 0,5.

Допускается использовать этот метод для анализа сплавов на основе олова и свинца.

Допускаемые погрешности результатов анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Нормы погрешности результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$)

В процентах

Наименование элемента	Массовая доля элемента	Допускаемая погрешность ± Δ
Олово, свинец	0,100 1,00 2,00 5,00 10,0 20,0 40,0 60,0 95,0	0,012 0,05 0,06 0,10 0,2 0,4 0,6 0,9 1,1
Висмут, индий, мышьяк, сурьма	0,003 0,200 1,00 2,00 5,00 10,0 20,0	0,001 0,018 0,05 0,06 0,10 0,2 0,4

Окончание таблицы 4

В процентах

Наименование элемента	Массовая доля элемента	Допускаемая погрешность ± Δ
Алюминий, железо, кадмий, медь, никель, цинк	0,0002	0,0001
	0,0100	0,0012
	0,0200	0,0024
	0,050	0,006
	0,100	0,012
	0,200	0,018
	0,500	0,040
	1,00	0,05
	2,00	0,06
	5,00	0,10
	10,0	0,2

Для промежуточных значений массовой доли элемента границы погрешности рассчитывают методом линейной интерполяции.

6.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Автоматизированный атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения со всеми принадлежностями.

Аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ 10157.

Весы аналитические лабораторные высокого класса точности или любого типа с погрешностью взвешивания по ГОСТ 24104.

Колбы мерные вместимостью 100, 200, 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 1770.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3 по ГОСТ 29227.

Конические колбы вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336.

Стаканы вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336.

Мензурки вместимостью 25 и 50 см^3 по ГОСТ 1770.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч. и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч. и разбавленная 1:3, 1:5.

Смесь кислот (соляной и азотной) в соотношении 5:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч. и разбавленная 1:4.

Алюминий не ниже марки А95 по ГОСТ 11069.

Висмут по ГОСТ 10928 марки Ви00.

Железо восстановленное или порошок железный по ГОСТ 9849.

Индий по ГОСТ 10297 марки Ин00.

Кадмий по ГОСТ 1467 марки не ниже Кд0.

Медь по ГОСТ 859 марки М0.

Мышьяк металлический по [5].

Никель по ГОСТ 849 не ниже марки Н1.

Олово по ГОСТ 860 не ниже марки О1.

Свинец по ГОСТ 3778 марки С1.

Сурьма по ГОСТ 1089 не ниже марки Су000.

Титан по ГОСТ 19807 марки ВТ1-00.

Цинк по ГОСТ 3640 не ниже марки Ц0.

Стандартные образцы состава оловянно-свинцовых припоев: ГСО 1930-80 — ГСО 1938-80, ГСО 1926-80— ГСО 1929-80, стандартные образцы предприятий (СОП), разработанные по ГОСТ 8.315.

Стандартный раствор индия массовой концентрации 1000 мкг/см^3: навеску индия массой 0,1000 г растворяют в 5 см^3 соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой.

Стандартный раствор мышьяка массовой концентрации 1000 мкг/см^3: навеску мышьяка массой 0,1000 г растворяют при нагревании в 10 см^3 смеси кислот (5:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой.

Стандартный раствор титана массовой концентрации 500 мкг/см^3: навеску титана массой 0,5000 г растворяют при нагревании в 100 см^3 серной кислоты (1:4). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют несколько капель азотной кислоты до обесцвечивания раствора и доливают до метки водой.

Стандартный раствор меди массовой концентрации 1000 мкг/см^3: навеску меди массой 0,1000 г растворяют в 10 см^3 азотной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой.

Многоэлементный стандартный раствор (МЭС-1) алюминия, висмута, кадмия, железа, меди, никеля и цинка массовых концентраций 50 мкг/см^3: навески кадмия и цинка массой по 0,1000 г растворяют в 10 см^3 азотной кислоты (1:3), навески алюминия и железа массой по 0,1000 г растворяют при нагревании в 15 см^3 смеси кислот (5:1), навески висмута, меди и никеля массой по 0,1000 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты. Полученные растворы переводят в мерную колбу вместимостью 2000 см^3, добавляют 50 см^3 соляной кислоты и доливают до метки водой.

Многоэлементный стандартный раствор (МЭС-2) мышьяка, индия массовых концентраций 50,0 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 200 см^3 вводят по 10 см^3 стандартных растворов индия, мышьяка, добавляют 40 см^3 соляной кислоты и доливают до метки водой.

Для приготовления растворов с известными концентрациями элементов допускается использовать государственные стандартные образцы растворов металлов.

6.3 Подготовка к анализу

6.3.1 Приготовление растворов проб

Для проведения анализа отбирают навеску пробы припоя в виде мелкой стружки или порошка массой 0,15—0,25 г (0,10—0,16 г при массовой доле свинца в припое более 50 %), помещают в стакан вместимостью 50—100 см^3 и растворяют при нагревании в 25 см^3 смеси кислот (5:1). Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 см^3 стандартного раствора титана и доливают до метки водой.

6.3.2 Приготовление растворов сравнения

Раствор сравнения (РС-0) с массовой концентрацией титана 10 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 2 см^3 стандартного раствора титана, добавляют 25 см^3 смеси кислот (5:1) и доливают до метки водой. Раствор РС-0 используют как фоновый раствор.

Раствор сравнения (РС-1) с массовой концентрацией свинца 1250 мкг/см^3, сурьмы 500 мкг/см^3, титана 10 мкг/см^3, меди 20 мкг/см^3: навеску свинца массой 0,1250 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:5), навеску сурьмы массой 0,0500 г растворяют при нагревании в 10 см^3 смеси кислот (5:1). Полученные растворы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 соляной кислоты (1:1), по 2 см^3 стандартного раствора титана и меди и доливают до метки водой.

Раствор сравнения (РС-2) с массовой концентрацией свинца 400 мкг/см^3, олова 2000 мкг/см^3, алюминия, висмута, кадмия, железа, индия, меди, мышьяка, никеля, титана и цинка по 10 мкг/см^3: навеску свинца массой 0,0400 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:5), навеску олова массой 0,2000 г растворяют при нагревании в 15 см^3 смеси кислот (5:1). Полученные растворы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 см^3 стандартного раствора титана, по 20 см^3 стандартных растворов МЭС-1 и МЭС-2 и доливают до метки водой.

Раствор сравнения (РС-3) с массовой концентрацией свинца 1000 мкг/см^3, олова 1500 мкг/см^3, алюминия, висмута, кадмия, железа, индия, меди, мышьяка, никеля и цинка по 2 мкг/см^3, титана 10 мкг/см^3: навеску свинца массой 0,1000 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:5), навеску олова массой 0,1500 г растворяют при нагревании в 15 см^3 смеси кислот (5:1). Полученные растворы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 5 см^3 соляной кислоты (1:1), 2 см^3 стандартного раствора титана, по 4 см^3 МЭС-1 и МЭС-2 и доливают до метки водой.

Раствор сравнения (РС-4) с массовой концентрацией свинца 1000 мкг/см^3, алюминия, висмута, кадмия, железа, индия, меди, мышьяка, никеля и цинка по 5 мкг/см^3, титана 10 мкг/см^3: навеску свинца массой 0,1500 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты (1:5). Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 22 см^3 соляной кислоты (1:1), 2 см^3 стандартного раствора титана, по 10 см^3 растворов МЭС-1 и МЭС-2 и доливают до метки водой.

Раствор сравнения (РС-5) с массовой концентрацией олова 1000 мкг/см^3, сурьмы 250 мкг/см^3, титана 10 мкг/см^3, меди 100 мкг/см^3: навеску олова массой 0,1000 г и сурьмы массой 0,0250 г растворяют при нагревании в 20 см^3 смеси кислот (5:1). Полученный раствор переносят в мерную

колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (1:1), 2 $см^3$ стандартного раствора титана, 10 $см^3$ стандартного раствора меди и доливают до метки водой.

6.4 Проведение анализа

Подготовку спектрометра к выполнению анализов проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации и обслуживанию спектрометра. Инструментальные параметры спектрометра и расход аргона устанавливают в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения массовых долей элементов.

Рекомендуемые аналитические линии приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Рекомендуемые аналитические линии

Наименование элемента	Длина волны аналитической линии, нм
Олово	317,510
Свинец	405,780
Алюминий	396,152
Мышьяк	234,984
Висмут	306,772
Индий	230,606
Кадмий	226,502
Медь	324,754; 510, 550
Железо	259,940
Никель	341,470
Сурьма	231,147
Цинк	213,856
Титан — линия сравнения	337,280

Допускается использование других аналитических линий при условии получения метрологических характеристик, отвечающих требованиям настоящего стандарта.

Последовательно вводят в плазму растворы сравнения и с помощью специальной программы методом наименьших квадратов получают градуировочные характеристики, которые вводят в долговременную память ЭВМ в виде зависимости. Массовую концентрацию i-го элемента C_i, мкг/$см^3$, определяют по формуле

$$C_i = A + BI_i / I_{Ti}, \quad (1)$$

где A, B — коэффициенты регрессии для i-го элемента, определяемые методом наименьших квадратов;

I_i — интенсивность спектральной линии i-го элемента;

I_{Ti} — интенсивность линии сравнения.

Растворы анализируемых проб последовательно вводят в плазму и измеряют интенсивность аналитических линий определяемых элементов. В соответствии с программой для каждого раствора выполняют не менее двух измерений интенсивности и вычисляют среднее значение, по которому с помощью градуировочной характеристики находят массовую концентрацию элемента (мкг/$см^3$) в растворе пробы.

6.5 Обработка результатов

Массовую долю определяемого элемента X в пробе, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV}{m\,1000 \cdot 1000}\,100, \qquad (2)$$

где C — массовая концентрация элемента в растворе пробы, мкг/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески пробы, г.

Массовые доли определяемых элементов в пробе и их среднеарифметические значения считываются с экрана монитора или ленты печатающего устройства.

Учет массы навески, разбавления проб и других переменных параметров проводят автоматически на стадии введения аналитической программы в компьютер.

За результат анализа принимают среднеарифметическое двух результатов параллельных определений, если расхождение между ними не превышает значения норматива оперативного контроля сходимости d, приведенного в таблице 6.

Таблица 6 — Нормативы оперативного контроля качества результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$)

В процентах

Наименование элемента	Массовая доля элемента	Норматив оперативного контроля		Норматив контроля погрешности K
		сходимости d	воспроизводимости D	
Олово, свинец	0,100	0,008	0,010	0,010
	1,00	0,05	0,07	0,04
	2,00	0,06	0,08	0,05
	5,00	0,10	0,14	0,08
	10,0	0,2	0,3	0,2
	20,0	0,5	0,5	0,3
	40,0	0,8	0,8	0,5
	60,0	1,2	1,2	0,7
	95,0	1,5	1,5	0,9
Висмут, мышьяк, индий, сурьма	0,003	0,002	0,002	0,001
	0,200	0,018	0,025	0,015
	1,00	0,05	0,07	0,04
	2,00	0,06	0,08	0,05
	5,00	0,10	0,14	0,08
	10,0	0,2	0,3	0,2
	20,0	0,5	0,5	0,3
Алюминий, кадмий, железо, медь, никель, цинк	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
	0,0100	0,0011	0,0015	0,0010
	0,0200	0,0021	0,0030	0,0020
	0,050	0,006	0,008	0,005
	0,100	0,011	0,015	0,010
	0,200	0,018	0,025	0,015
	0,500	0,040	0,060	0,035
	1,00	0,05	0,07	0,04
	2,00	0,06	0,08	0,05
	5,00	0,10	0,14	0,08
	10,0	0,2	0,3	0,2

Для промежуточных значений массовой доли элемента допускаемые расхождения рассчитывают методом линейной интерполяции.

При получении результатов параллельных определений с расхождением более допускаемого d анализ пробы повторяют.

При повторном превышении норматива оперативного контроля сходимости d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа, и устраняют их.

6.6 Контроль качества результатов анализа

Контроль качества результатов анализа проводят по ГОСТ 25086 и другим нормативным документам.

Контроль точности результатов анализа проводят не реже одного раза в месяц, а также после длительных перерывов и других изменений, влияющих на результаты анализа.

В качестве норматива при оперативном контроле точности результатов анализа используют значения норматива контроля погрешности K, приведенного в таблице 6.

Нормативы внутреннего оперативного контроля сходимости для двух результатов параллельных определений d и воспроизводимости двух результатов анализа D приведены в таблице 6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Условия проведения анализа и технические характеристики приборов

Таблица А.1

Аппаратура, контролируемые параметры	Спектрограф	Спектрометр
Тип прибора	ИСП-30	ДФС-36 (40, 41, 51), МФС-4 (6, 8)
Генератор, тип	ИГ-3, ИВС-23, УГЭ-1(4)	ИГ-3, ИВС-23, УГЭ-1(4)
Сила тока, А	1,5—4,0	1,5—4,0
Емкость, мкФ	0,005; 0,01; 0,02	0,005; 0,01; 0,02
Индуктивность, мГн	0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,55	0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,55
Аналитический промежуток, мм	1,5—2,5	1,5—2,5
Ширина щели, мм	0,015—0,025	0,015—0,025
Время экспозиции, с	20—60	3—20

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Библиография

[1] Правила устройства электроустановок, утвержденные Главгосэнергонадзором, 1985, 6-е изд.
[2] Правила техники безопасности при эксплуатации установок потребителей, утвержденные Главгосэнергонадзором 21.12.84, 4-е изд.
[3] СНИП 2.09.04—87 Административные и бытовые здания
[4] ТУ 6-17-678—84 Фотопластинки спектрографические
[5] ТУ 113-12-112—89 Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений, ос. ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Нормативные документы, действующие на территории Российской Федерации

1 Правила эксплуатации электроустановок потребителей, утвержденные Главгосэнергонадзором России 31.03.92, 5-е изд.

2 Постановление Минтруда РФ от 30 декабря 1997 г. № 69 «Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам сквозных профессий и должностей всех отраслей экономики»

3 МИ 2335—95 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 621.791.35:669.65/4:543.06:006.354 МКС 25.160.50 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: припои оловянно-свинцовые, элементы, определение массовой доли, атомно-эмиссионный спектральный анализ, искровой разряд, индуктивно связанная плазма

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

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 01.11.2004. Подписано в печать 17.11.2004. Усл. печ. л. 2,32.
Уч.-изд. л. 1,90. Тираж 310 экз. С 4462. Зак. 1036.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru