Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

Спектральный метод определения мышьяка и свинца

ГОСТ 23189—78

Primary aluminium. Spectrochemical method for the determination of arsenic and lead

МКС 77.120.10
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 26 июня 1978 г. № 1671 дата введения установлена

01.01.80

Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 03.06.91 № 773

Настоящий стандарт устанавливает метод спектрального определения мышьяка (при массовой доле от 0,001 до 0,015 %) и свинца (при массовой доле от 0,01 до 0,15 %) в первичном алюминии.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Содержание мышьяка и свинца в алюминии определяют по градуировочным графикам, построенным для каждого элемента по методу «трех эталонов». Регистрация спектра может быть фотографической и фотоэлектрической.

При проведении анализов фотографическим методом градуировочные графики строят в координатах: $\Delta S - \lg C$; $\lg\frac{I_a}{I_{ср}} - \lg C$, $\Delta S — C$ (при $\Delta S \le 0{,}50$),

где ΔS — разность почернений линий определяемого элемента и элемента сравнения;

C — концентрация определяемого элемента в стандартных образцах;

I_a — интенсивность линии определяемого элемента за вычетом интенсивности близлежащего фона;

$\frac{I_a}{I_{ср}}$ — относительная интенсивность линии определяемого элемента и линии сравнения.

Если линией сравнения служит фон вблизи аналитической линии, то координатами служат:

$$R - \lg C, \text{ где } R = \lg\left(\frac{I_{эл} - I_ф}{I_ф}\right) = \lg\left(\frac{I_{эл}}{I_ф} - 1\right).$$

При проведении анализов фотоэлектрическим методом градуировочные графики строят в координатах: $n — \lg C$; $n — C$,

где C — концентрация определяемого элемента в стандартных образцах;

n — показания выходного измерительного прибора, пропорциональные логарифму относительной интенсивности линий определяемого элемента и линии сравнения.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

Издание с Изменением № 1, утвержденным в июне 1989 г. (ИУС 9—89).

gost.e-ecolog.ru

1.2. Для квантометров, в которых показания выходного прибора n пропорциональны относительной интенсивности спектральных линий, градуировочный график строят в координатах: lg n—lg C или n—C.

1.3. Для испарения пробы и возбуждения спектра используют дуговые генераторы.

1.4. При проведении анализа используют государственные, отраслевые стандартные образцы или стандартные образцы предприятия. Для контроля правильности результатов анализа используют ГСО.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. Отбор и подготовку проб к анализу проводят по ГОСТ 3221—85 со следующими дополнениями: поверхность торца электрода диаметром 8—10 мм после заточки на плоскость обрабатывают грубым напильником (до получения шероховатой поверхности). При повторном анализе срезают не меньше 2—3 мм по длине электрода и вновь обрабатывают грубым напильником. Шероховатость при данном способе заточки контролю не подлежит.

Анализируемый образец служит нижним электродом. Верхним электродом служит спектрально-чистый угольный электрод диаметром 6 мм. Верхний электрод заточен на полусферу с радиусом 3—6 мм, конус с углом заточки 120° или усеченный конус с площадкой диаметром 1—2 мм с углом заточки 40—60°. Допускается отбор проб в форме цилиндра для анализа с применением квантометра.

После анализа 8—10 электродов электрододержатели протирают спиртом для очистки от оксида алюминия.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на возбуждении спектра дуговым разрядом с последующей его регистрацией на фотопластинке с помощью спектрографа.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф с кварцевой оптикой типа ИСП-30 или СТЭ-1.

Генератор типа ИВС-23, ИВС-28, УГЭ-4. Допускается применять другие источники возбуждения спектра, обеспечивающие требуемый режим работы при проведении анализа.

Микрофотометр типа ИФО-460, МФ-2 или С-2.

Спектрально-чистые угли марки С2 в виде прутков диаметром 6 мм по ТУ 16583—240—74.

Фотопластинки спектральные типов ЭС, УФШ, «Микро», чувствительностью 3—130 ед. по ГОСТ 10691.0-84 — ГОСТ 10691.4-84 или аналогичные.

Станок токарный настольный типа ТВ16.

Станок для заточки электродов типа КП35.

Тиски.

Напильники.

Кондиционеры комнатные типа 1КС-12А, КТ-2 или аналогичные.

Ослабитель девятиступенчатый платиновый.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87 (расход 1 мл на 2 электрода).

Фотореактивы для обработки фотопластинок по ГОСТ 3221—85.

Вата гигроскопическая по ГОСТ 5556—81.

Допускается применять другую аппаратуру и материалы, обеспечивающие точность результатов анализа не хуже регламентируемой данным методом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

Условия проведения анализа при фотографическом методе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Материал и контролируемый параметр	Мышьяк	Свинец
Ширина щели, мм	0,010—0,020	
Высота промежуточной диафрагмы, мм	5	
Сила тока в цепи дуги, А	6—9	
Аналитический промежуток, мм	2,5	
Обжиг, с	Без обжига	
Противоэлектрод	Угольный или медный	
Фотопластинки	«Микро» 130	3—8 ЭС
Длины волн аналитических линий, нм	As 234,98	Pb 283,30
Линии сравнения, нм	Фон	Al 266,91
Координаты градуировочного графика	R—lg$C$; $I_{эл}$—C	ΔS—lg$C$; ΔS—C
Определяемые массовые доли, %	0,001—0,015	0,01—0,1

Примечания:

1. Параметры выбирают в пределах указанных значений.
2. Время экспозиции выбирают в зависимости от чувствительности фотопластинок, ориентировочно 100—120 с.

При работе по методу «трех эталонов» выполняют следующие операции:

а) выбирают не менее пяти стандартных образцов;

б) фотографируют спектры стандартных и анализируемых образцов не менее четырех раз на двух разных фотопластинках (по 2 спектра стандартного и анализируемого образца на фотопластинке);

в) проявляют и обрабатывают фотопластинки по ГОСТ 3221—85 со следующими дополнениями: при использовании фотопластинок типа УФШ фоторастворы готовят по инструкции к этим фотопластинкам;

г) измеряют почернения S аналитических линий и фона вблизи этих линий;

д) вычисляют величину разности почернений (ΔS) для линий свинца и алюминия и среднее арифметическое $\Delta S_{ср}$ по 2—3 спектрам;

е) по характеристической кривой (тщательно построенной для области недодержек по 9-ступенчатому платиновому ослабителю) и соответствующим расчетным приспособлениям переводят почернения S линии мышьяка и фона в интенсивность I. Вычисляют логарифм относительной интенсивности,

$$R = \lg\left(\frac{I_{эл}-I_{ф}}{I_{ф}}\right)=\lg\left(\frac{I_{эл}}{I_{ф}}-1\right) \text{ и } R_{ср}$$

по 2—3 спектрам;

ж) строят градуировочные графики в координатах ΔS—lg C для определения содержания свинца и в координатах R—lg C для определения содержания мышьяка. Эти графики пригодны для анализа тех образцов, спектры которых сфотографированы вместе со спектрами стандартных образцов на одной фотопластинке;

з) определяют содержание элемента в алюминии по соответствующему градуировочному графику.

Примечание. При анализе внутризаводской продукции оценку содержания мышьяка и свинца в алюминии допускается производить по одному стандартному образцу предприятия. В этом образце массовая доля мышьяка должна составлять около 0,006 % и свинца — 0,05 % (не более). В этом случае допускается аттестовать алюминий как «меньше 0,01 %» для мышьяка и «меньше 0,1 %» для свинца, если интенсивность аналитических линий в пробах будет меньше интенсивности соответствующих линий в стандартном образце (при стандартных условиях анализа).

Если интенсивность линий мышьяка или свинца в пробах больше, чем в стандартном образце (образце сравнения), то анализ повторяют с полным комплектом стандартных образцов.

3.2, 3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.4. Обработка результатов

3.4.1. По результатам фотометрирования спектров проб находят $\Delta S_{ср}$ и $R_{ср}$. Далее, по соответствующим градуировочным графикам находят массовые доли свинца и мышьяка в пробах в процентах.

Повторяют все операции для второй фотопластинки. Для каждого элемента, таким образом, получают два значения: $\overline{C}_1$ и $\overline{C}_2$.

3.4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое параллельных определений $(\overline{\overline{C}})$.

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\overline{C}_1 + \overline{C}_2}{2},$$

где $\overline{C}_1$, $\overline{C}_2$ — единичные результаты определения массовой доли компонента, полученные на первой и второй фотопластинке в одну смену.

Расхождение двух единичных результатов анализа (d — показатель сходимости), полученных с использованием одного источника возбуждения спектров, не должно превышать при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ значения допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

$$\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right| \le d.$$

Расхождение двух единичных результатов анализа (D — показатель воспроизводимости), полученных в разные смены, не должно превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

Расхождение единичного результата (X) определения массовой доли примеси в стандартных образцах, используемых для контроля точности анализа, спектры которых одновременно фотографируют со спектрами анализируемых проб, и аттестованного значения массовой доли примеси $C_{атт}$, не должно превышать значений d, приведенных в табл. 2.

$$|X - C_{атт}| \le d.$$

3.4.3. При расхождении единичных результатов анализа C_1 и C_2 более чем на значение d, анализ следует повторить (с учетом двух выполненных определений), установив необходимое число параллельных определений n по формуле

$$n = 2\frac{(d')^2}{(d)^2},$$

где d' — расхождения единичных результатов определений, полученных при выполнении анализа;

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

За окончательный результат принимается среднее арифметическое из n единичных определений при доверительном интервале, соответствующем доверительному интервалу среднего арифметического, которое было бы получено при соответствии $\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right|$ нормативам табл. 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %			
		параллельных определений d		двух результатов анализа D	
		Спектрографический метод	Фотоэлектрический метод	Спектрографический метод	Фотоэлектрический метод
Мышьяк	Св. 0,001 до 0,003	0,0020	0,0015	0,003	0,003
	» 0,003 » 0,006	0,0030	0,0015	0,005	0,003
	» 0,006 » 0,015	0,0050	0,0015	0,005	0,003
Свинец	Св. 0,01 до 0,05	0,02	0,02	0,04	0,04
	» 0,05 » 0,10	0,04	0,04	0,06	0,06
	» 0,10 » 0,15	0,03	0,03	0,06	0,06

3.4.4. Контроль воспроизводимости результатов анализа выполняют не реже 1 раза в квартал.

Если расхождение результатов первичного и повторного анализов превосходит значения, приведенные в табл. 2, не более чем в 5 % случаев, воспроизводимость спектрального метода считают удовлетворительной.

Для повторных определений необходимые объемы контрольных выборок устанавливают по ОСТ 48—292—86.

3.4.5. Контроль правильности результатов анализа осуществляют по государственным стандартным образцам (ГСО), проведя его через весь ход анализа в соответствии с п. 3.3.

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

Правильность анализа, кроме контроля с применением ГСО, проверяют также химическим методом по ГОСТ 12697.11—77 и ГОСТ 12697.12—77.

Совпадение двух методов можно считать удовлетворительным, если соблюдается условие

$$\left|\overline{X}_{\text{сп}} - \overline{X}_{\text{хим}}\right| \le 0{,}5\,(d_{\text{сп}} + d_{\text{хим}}),$$

где $\overline{X}_{\text{сп}}$ и $\overline{X}_{\text{хим}}$ — массовая доля компонента, определенная спектральным и химическим методами, соответственно, %;

$d_{\text{сп}}$, $d_{\text{хим}}$ — показатели сходимости для спектрального и химического методов, приведенные в соответствующих стандартах, %.

Допускается применение других методов по аттестованным методикам с метрологическими характеристиками, не уступающими данному стандарту.

3.4.2—3.4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

4. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

4.1. Сущность метода

Метод основан на испарении образца и возбуждении спектра дуговым разрядом с последующей его регистрацией с помощью фотоэлектрической установки.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы по п. 3.2 со следующими дополнениями:

установка фотоэлектрическая типа МФС-4, МФС-6, МФС-8;

генератор типа ГЭУ-1, УГЭ-4, ИВС-28, ИВС-23.

Допускается использование другой аппаратуры, оборудования, материалов и реактивов, при условии получения метрологических характеристик, не хуже установленных настоящим стандартом. Аппаратура должна быть аттестована в соответствии с ГОСТ 8.326—89* и документацией ведомственной метрологической службы.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

При фотоэлектрическом методе анализа используют метод «трех эталонов» и «контрольного эталона».

Ширина входной щели полихроматора 0,02 мм, ширина выходных щелей 0,04—0,10 мм (в зависимости от модели квантометра).

Желательно устанавливать щели с минимальной шириной.

Остальные условия проведения анализа фотоэлектрическим методом приведены в табл. 3.

Таблица 3

Материалы и контролируемый параметр	Мышьяк	Свинец
Напряжение питания, В	220	
Сила тока в цепи дуги, А	4—8	
Метод управления	Фазовый	
Аналитический промежуток, мм	1,5	
Обжиг, с	Не более 3	
Экспозиция, с	20—60	
Противоэлектрод	Угольный	

* На территории Российской Федерации действуют ПР 50.2.009—94.

Окончание табл. 3

Материалы и контролируемый параметр	Мышьяк	Свинец
Длины волн аналитических линий, нм	As 234,98	Pb 283,30 Pb 405,78
Линии сравнения	Фон	—
алюминий, нм	Al 266,03 Al 305,01 Al 394,40	
Координаты градуировочного графика	$n—C$; n—lg C	
Определяемые массовые доли, %	0,001—0,015	0,01—0,15

Примечание. Параметры выбирают в пределах указанных значений.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Обработку результатов выполняют по п. 3.4. Массовую долю элемента в анализируемом образце определяют по градуировочному графику, построенному в координатах n — C или n—lg$C$.

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

$$\overline{\overline{C}} = \frac{\overline{C}_1 + \overline{C}_2}{2},$$

где $\overline{C}_1$ и $\overline{C}_2$ — единичные результаты определения массовой доли компонента, полученные в одну смену.

Допускаемые расхождения, характеризующие сходимость и воспроизводимость результатов анализа, приведены в табл. 2.

При определении массовой доли мышьяка вблизи границы марки алюминия по ГОСТ 11069—2001, количество необходимых параллельных определений рассчитывают по ГОСТ 3221—85.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4.2. **(Исключен, Изм. № 1).**

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 12697.1—77	Алюминий. Методы определения ванадия	3
ГОСТ 12697.2—77	Алюминий. Методы определения магния	8
ГОСТ 12697.3—77	Алюминий. Методы определения марганца	12
ГОСТ 12697.4—77	Алюминий. Метод определения натрия	16
ГОСТ 12697.5—77	Алюминий. Метод определения хрома	19
ГОСТ 12697.6—77	Алюминий. Метод определения кремния	24
ГОСТ 12697.7—77	Алюминий. Методы определения железа	29
ГОСТ 12697.8—77	Алюминий. Методы определения меди	35
ГОСТ 12697.9—77	Алюминий. Методы определения цинка	40
ГОСТ 12697.10—77	Алюминий. Метод определения титана	50
ГОСТ 12697.11—77	Алюминий. Метод определения свинца	54
ГОСТ 12697.12—77	Алюминий. Методы определения мышьяка	57
ГОСТ 12697.13—90	Алюминий. Методы определения галлия	61
ГОСТ 12697.14—90	Алюминий. Метод определения кальция	65
ГОСТ 21132.0—75	Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения содержания водорода в жидком металле	68
ГОСТ 21132.1—98	Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом	73
ГОСТ 23189—78	Алюминий первичный. Спектральный метод определения мышьяка и свинца	87
ГОСТ Р 50965—96	Алюминий и сплавы алюминиевые. Метод определения водорода в твердом металле	93

Цветные металлы

АЛЮМИНИЙ

Методы анализа

БЗ 5—2003

Редактор *М. И. Максимова*
Технический редактор *Л. А. Гусева*
Корректор *Н. И. Гаврищук*
Компьютерная верстка *Т. В. Александровой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 08.06.2004. Подписано в печать 22.09.2004. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,63. Уч.-изд. л. 10,70. Тираж 400 экз. Зак. 1475. Изд. № 3209/2. С 3980.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов.
248021 Калуга, ул. Московская, 256.
ПЛР № 040138

gost.e-ecolog.ru