МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.45'75:543.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

Спектральный метод определения натрия, кальция и магния

ГОСТ 1293.14—83

Antimonous lead alloys. Spectral method for determination of sodium, calcium and magnesium

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.85

Настоящий стандарт устанавливает спектральный метод определения натрия, кальция и магния в свинцово-сурьмянистых сплавах в интервале массовых долей от 0,001 до 0,04 %.

Метод основан на переведении свинцово-сурьмянистого сплава в сернокислую соль и последующем определении примесей в дуговом режиме по методу «трех эталонов» по градуировочным графикам, построенным в координатах ΔS—$\lg C$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Отбор проб и подготовка к анализу — по ГОСТ 1292 и ГОСТ 24231.

1.2. Для проведения анализов и приготовления растворов применяют дополнительно перегнанную в кварцевом аппарате, свежеприготовленную дистиллированную воду по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.3. Навеску сплава переводят в раствор во фторопластовой или кварцевой посуде.

1.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок или другим методом не реже одного раза в месяц, а также при замене реактивов, замене партий электродов, после длительных перерывов в работе и других изменениях, влияющих на результаты анализа.

Величина добавок должна соответствовать содержанию элемента в анализируемой пробе. Количество параллельных определений с добавкой и без нее должно быть одинаковым.

Результаты анализа считают правильными, если найденная величина стандартной добавки отличается от расчетного содержания не более чем на 0,71 $\sqrt{d_1^2 + d_2^2}$ при $n = 2$ и $P = 0{,}95$, где d_1 и d_2 — допускаемые расхождения результатов параллельных определений без добавки и с добавкой соответственно, n — число определений.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Требования безопасности — по ГОСТ 13348.

3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф кварцевый средней дисперсии типа ИСП-30 и дифракционный типа ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели и трехступенчатым ослабителем.

Генератор дуги типа ПС-39 или ИВС-28.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1983
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Источник постоянного тока.

Микрофотометр типа МФ-2.

Весы торсионные типа ВТ с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Ступка из органического стекла или стальная с пестиком.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

Посуда фторопластовая или кварцевая (чашки, стаканы, крышки).

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125 и раствор 1:3.

Порошок графитовый особой чистоты по ГОСТ 23463.

Электроды угольные особой чистоты или С-3 диаметром 6 мм, с размером кратера 4×4 и 4×8 мм. Контрэлектроды угольные, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5—2 мм.

Фотопластинки спектрографические типов I и «панхром».

Проявитель фотопластинок по ГОСТ 13348.

Сплав свинцово-сурьмянистый по ГОСТ 1292 марок ССуА или УС с массовой долей натрия, кальция и магния менее 0,001 %.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, ч. д. а., высушенный в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100 °С.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530, ч. д. а., высушенный в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100 °С.

Магния оксид по ГОСТ 4526, ч. д. а., прокаленный в муфеле в течение 1 ч при температуре 600 °С.

Стандартные растворы.

Раствор А: 0,254 г хлористого натрия растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг натрия.

Раствор Б: 0,250 г углекислого кальция растворяют в 100 $см^3$ азотной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мг кальция.

Раствор В: 0,166 г окиси магния растворяют в 10 $см^3$ азотной кислоты при нагревании, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

1 $см^3$ раствора В содержит 1 мг магния.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

Электропечь муфельная с терморегулятором до 600 °С.

Аппарат кварцевый для перегонки воды.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

4.1. Для приготовления первого образца сравнения небольшое количество (~12—15 г) свинцово-сурьмянистого сплава в виде нарезанных кусочков или стружки помещают в кварцевую или фторопластовую чашку, наливают раствор азотной кислоты и обмывают в течение 30 с. Раствор кислоты сливают, сплав промывают дистиллированной водой. От подготовленного таким образом сплава берут навеску 10 г и растворяют в кварцевой или фторопластовой чашке в 70—80 $см^3$ раствора азотной кислоты при нагревании. После полного растворения добавляют по 4 $см^3$ растворов А, Б и В и осаждают сульфат свинца постепенным добавлением 5—7 $см^3$ серной кислоты. Раствор осторожно выпаривают, осадок высушивают, прокаливают в муфельной печи при 500 °С в течение 1 ч.

Полученный образец сравнения, содержащий по 0,04 % кальция, магния и натрия, в расчете на сплав перетирают в ступке.

Следующие образцы сравнения готовят последующим разбавлением каждого вновь приготовленного основой в два или в два с половиной раза.

Образцы сравнения, содержащие по 0,04; 0,02; 0,01; 0,005; 0,002 и 0,001 % каждой из определяемых примесей, хранят в бюксах или другой плотно закрывающейся посуде.

4.2. Для приготовления основы 30—50 г свинцово-сурьмянистого сплава обмывают, переводят в раствор, осаждают в виде сульфата, выпаривают и прокаливают, как указано в п. 4.1. Полученную основу перетирают в ступке и хранят в плотно закрывающейся посуде.

4.3. Каждый из приготовленных образцов смешивают с порошковым графитом в соотношении 1:1 (по массе). Образцы сравнения хранят в плотно закрытых баночках из полиэтилена.

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

5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1. Навески свинцово-сурьмянистого сплава массой 1—2 г помещают в кварцевую или фторопластовую чашку, заливают 20—25 $см^3$ раствора азотной кислоты, растворяют, осаждают в виде сульфата, выпаривают и прокаливают, как описано в п. 4.1. Полученную соль перетирают в ступке, смешивают с порошковым графитом в соотношении 1:1 и набивают в кратер угольного электрода. Верхние и нижние угольные электроды предварительно обжигают в дуге переменного тока силой 10А в течение 10 с.

Одновременно проводят контрольный опыт для внесения поправки в результат анализа. Для него берут 1—2 г свинцово-сурьмянистого сплава, используемого для приготовления основы, переводят в соль и фотографируют одновременно с анализируемыми пробами.

Для получения результата анализа от каждой пробы отбирают по две навески и на фотопластинку фотографируют по три спектра от каждого из группы образцов и по шесть спектров от каждой пробы (по три спектра от навески).

5.2. При определении кальция, натрия, магния от образцов сравнения, проб отбирают навески массой по 30 мг, помещают в кратеры угольных электродов размером 4×4 мм при определении кальция, магния и 4×8 мм при определении натрия и сжигают в дуге постоянного тока силой 15 А. Время экспозиции для кальция, магния 100 с, для натрия — 60 с. Расстояние между электродами 3 мм.

Определение кальция, магния проводят на кварцевом спектрографе типа ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. На щели прибора устанавливают трехступенчатый ослабитель. Ширина щели 0,013 мм.

Определение натрия проводят на спектрографе ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели. Ширина щели 0,01 мм.

Спектры фотографируют на фотопластинки спектрографические типа 1 при определении магния и «панхром» — при определении кальция и натрия.

5.3. Для построения градуировочных графиков используют следующие пары линий, нм:

магний 279,5 — свинец 311,8

кальций 393,3 или 396,8 — фон

натрий 588,9 — свинец 500,5.

5.1—5.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют на одной и той же пластинке по шесть и три раза соответственно. Почернение аналитической линии ($S_л$), линии сравнения ($S_{ср}$) измеряют на микрофотометре. Градуировочные графики строят в координатах ΔS—$\lg C$, где ΔS — среднее трех значений $S_л - S_{ср}$, C — известная массовая доля определяемой примеси в образцах сравнения в процентах.

По полученным значениям ΔS по графикам определяют массовые доли примесей в анализируемых пробах. При определении кальция измеряют почернения аналитической линии ($S_{л+ср}$) и фона около линии ($S_{ср}$). Градуировочный график строят в координатах ΔS—$\lg C$, где ΔS — среднее значение $S_{л+ср} - S_{ср}$. По полученным значениям ΔS по графику определяют массовую долю кальция в анализируемых пробах.

6.2. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных на одной фотопластинке, каждое из трех спектрограмм. Расхождения результатов параллельных определений (d — показатель сходимости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$d = S_{сх} \cdot \bar{x} Q(P, n),$$

где $S_{сх}$ — относительное среднее квадратическое отклонение результатов параллельных определений, равное: для натрия — 0,09; кальция — 0,07; магния — 0,06;

$\bar{x}$ — среднее арифметическое результатов параллельных определений, %;

$Q(P, n)$ — критическое значение размаха выборки нормальной совокупности, равное 2,77 при $P = 0{,}95$ и $n = 2$.

Расхождения двух результатов анализа одной и той же пробы (D — показатель воспроизводимости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = Sb \cdot Q(P, n)\bar{x}',$$

где Sb — относительное среднее квадратическое отклонение двух результатов анализа одной и той же пробы, равное: для натрия — 0,1; кальция — 0,09; магния — 0,06;

$\bar{x}'$ — среднее арифметическое двух результатов анализа, %.

6.1, 6.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

6.3. При разногласиях в оценке качества для определения натрия применяют пламенно-фотометрический метод по ГОСТ 1293.6; для определения кальция — атомно-абсорбционный метод по ГОСТ 1293.8 для определения магния — атомно-абсорбционный метод по ГОСТ 1293.9.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В.П. Савраев, Л.К. Ларина, Н.Ф. Сачкова (руководитель), **В.К. Исыпова**

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.08.83 № 3928

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 1292—81	1.1, 3
ГОСТ 1293.6—78	6.3
ГОСТ 1293.8—78	6.3
ГОСТ 1293.9—78	6.3
ГОСТ 4233—77	3
ГОСТ 4526—75	3
ГОСТ 4530—76	3
ГОСТ 6709—72	1.2
ГОСТ 11125—84	3
ГОСТ 13348—74	2, 3
ГОСТ 14262—78	3
ГОСТ 14919—83	3
ГОСТ 23463—79	3
ГОСТ 24231—80	1.1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июне 1989 г. (ИУС 10—89)

Изменение № 2 ГОСТ 1293.14—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Спектральный метод определения натрия, кальция и магния

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 8 от 12.10.95)

Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 2571

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главгосинспекция «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

Пункт 1.4 изложить в новой редакции:

«1.4. Контроль правильности выполнения анализа осуществляют по ГОСТ 25086—87 методом добавок или сравнением результатов анализа одной и той же пробы, полученных по данной методике, с результатами атомно-абсорбционного анализа, полученными по ГОСТ 1293.6—78, ГОСТ 1293.8—78, ГОСТ 1293.9—78 или другой аттестованной методике каждый раз при замене реактивов, стандартных растворов, образцов сравнения, ремонте оборудования и других изменениях, влияющих на результат анализа.

При использовании метода добавок анализ проб считают выполненным правильно, если найденная величина добавки отличается от введенной ее величины не более, чем на

$$0{,}71\sqrt{D_1^2 + D_2^2}\ ,$$

где D_1 и D_2 — допускаемые расхождения результатов анализа для пробы (D_1) и пробы с добавкой (D_2).

При контроле правильности выполнения анализа сопоставлением полученных результатов анализа по данной методике с результатами анализа тех же проб, полученными по независимой контрольной методике,

(Продолжение см. с. 56)

анализ проб считают выполненным правильно, если разность между полученными анализами не более

$$0{,}71\sqrt{D_1^2 + D_2^2},$$

где D_1 и D_2 — допускаемые расхождения двух результатов анализа, численные значения которых регламентированы в проверяемой (D_1) и контрольной (D_2) методиках анализа».

Раздел 3 дополнить абзацем (после первого):

«Допускается применение спектрографов других типов при условии получения требуемой чувствительности и метрологических характеристик не хуже указанных в п. 6.2»;

четвертый абзац изложить в новой редакции:

«Микрофотометр любого типа, предназначенный для измерения плотности почернения спектральных линий»;

двенадцатый абзац. Заменить слова: «типов 1 и «панхром» на «типов «панхром», ПФС-02, ПФС-03, НТ-2СВ по ТУ 6—43—1475—88 или других типов, позволяющих получить требуемую чувствительность определяемых элементов»;

четырнадцатый абзац. Заменить значение: 0,001 % на 0,0005 %.

Пункт 5.1. Первый абзац. Заменить слово: «Навески» на «Навеску пробы»;

последний абзац. Заменить слова: «от каждого из группы образцов» на «от каждого из образцов сравнения».

Пункт 5.2. Последний абзац. Заменить слова: «фотопластинки спектрографические типа 1» на «фотопластинки спектрографические типа ПФС-02».

Пункты 6.1, 6.2 изложить в новой редакции:

«6.1. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют на одной и той же пластинке по шесть и три раза соответственно. Почернение аналитической линии ($S_{\text{л}}$) и линии сравнения ($S_{\text{ср}}$) измеряют на микрофотометре. Градуировочные графики строят в координатах ΔS—lg$C$, где ΔS — среднее трех значений $S_{\text{л}} - S_{\text{ср}}$, C — известная массовая доля определяемой примеси в образцах сравнения в процентах.

По полученным значениям ΔS по графикам определяют массовые доли примесей в анализируемых пробах. При определении кальция измеряют почернения аналитической линии ($S_{\text{л+ср}}$) и фона около линии ($S_{\text{ср}}$). Градуировочный график строят в координатах ΔS—lg$C$, где ΔS — среднее значение $S_{\text{л+ср}} - S_{\text{ср}}$. По полученным значениям ΔS по графику определяют массовую долю кальция в анализируемых пробах.

6.2. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных на

(Продолжение см. с. 57)

одной фотопластинке, каждое из трех спектрограмм. Расхождения результатов параллельных определений (d — показатель повторяемости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$d = S \cdot \bar{x} \cdot Q(P', n),$$

где S — относительное среднее квадратическое отклонение результатов параллельных определений, равное для натрия — 0,09; кальция — 0,08; магния — 0,06;

$\bar{x}$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений;

$Q(P', n)$ — критическое значение размаха выборки нормальной совокупности, равное 2,77 при $P = 0{,}95$ и $n = 2$.

Или

$$d_{Na} = 2{,}5\ \bar{x},$$

$$d_{Ca} = 2{,}2\ \bar{x},$$

$$d_{Mg} = 1{,}7\ \bar{x}.$$

(Продолжение см. с. 58)

Расхождения двух результатов анализа одной и той же пробы (D — показатель воспроизводимости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = S_i \cdot \overline{y} \cdot Q(P', n),$$

где S_i — относительное среднее квадратическое отклонение двух результатов анализа одной и той же пробы, равное для натрия — 0,1; для кальция — 0,09; для магния — 0,06;

$\overline{y}$ — среднее арифметическое двух результатов анализа, %.

Или

$$D_{Na} = 2{,}8\ \overline{y},$$

$$D_{Ca} = 2{,}5\ \overline{y},$$

$$D_{Mg} = 1{,}7\ \overline{y}\ ».$$

(ИУС № 7 2001 г.)

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 19.10.99. Подписано в печать 06.12.99. Усл. печ. л. 0,93.
Уч.-изд. л. 0,57. Тираж 108 экз. С4031. Зак. 979.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru