

7



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ  
СОЮЗА ССР

# СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

ГОСТ 1293.14—83

Издание официальное

411-95  
/13

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ  
Москва

## 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 1725

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 августа  
1983 г. № 3928 срок действия установлен

с 01.01.85

до 01.01.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

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 азотнокислую соль и последующем определении примесей в дуговом режиме по методу «трех эталонов» по градуировочным графикам, построенным в координатах  $\Delta S - \lg C$ .

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Отбор проб и подготовка к анализу — по ГОСТ 1292—81 и ГОСТ 24231—80.

1.2. Для проведения анализов и приготовления растворов применяют дистиллированную воду по ГОСТ 6709—72.

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

1.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок 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.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

Переиздание. Апрель 1984 г.

© Издательство стандартов, 1984

Результаты анализа считают правильными, если найденная величина стандартной добавки отличается от расчетного содержания не более чем на  $0,50 \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$  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.

## 2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Требования безопасности — по ГОСТ 13348—74.

## 3. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

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

Генератор дуги типа ПС-39 или ДГ-2.

Микрофотометр типа МФ-2.

Весы торсионные типа ВТ.

Ступка из органического стекла или стальная с пестиком.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919—83.

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

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78 и раствор 1 : 3.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73 или кислота кремниевая по ГОСТ 4214—78.

Порошок графитовый особой чистоты по ГОСТ 23463—79.

Электроды угольные марки С-2, С-3 диаметром 6 мм, с размером кратера  $3 \times 3$  мм и толщиной стенок 0,8 мм. Контрэлектроды угольные, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметров 1,5—2 мм.

Фотопластинки спектрографические типов II и «панхром».

Проявитель фотопластинок по ГОСТ 13348—74.

Сплав свинцово-сурьмянистый по ГОСТ 1292—81 марок ССуА или УС с массовой долей натрия, кальция и магния менее 0,001%.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, ч.д.а., высушенный в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100°C.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, ч. д. а., высушенный в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100°C.

Магний окись по ГОСТ 4526—75, ч. д. а., прокаленная в муфеле в течение 1 ч при температуре 600°C.

Стандартные растворы.

Раствор А : 0,254 г хлористого натрия растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 1 мг натрия.

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

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 1 мг кальция.

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

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 1 мг магния.

#### 4. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

4.1. Для приготовления первого градуировочного образца 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<sup>3</sup> раствора азотной кислоты при нагревании. После полного растворения добавляют по 4 см<sup>3</sup> растворов А, Б и В и упаривают до прекращения бурного выделения окислов азота.

Полученный градуировочный образец, содержащий по 0,04% кальция, магния и натрия, перетирают в ступке.

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

Градуировочные образцы, 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 и упаривают, как указано в п. 4.1. Полученную основу перетирают в ступке и хранят в плотно закрывающейся посуде.

4.3. Для приготовления буфера в графитовый порошок добавляют 3% прокаленной при 600°C в течение 30 мин двуокиси кремния или кремневой кислоты и перетирают в ступке в течение 1—2 ч.

#### 5. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

5.1. Навески свинцово-сурьмянистого сплава массой 1—2 г помещают в кварцевую или фторопластовую чашку, заливают 20—25 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, растворяют и высушивают

как описано в п. 4.1. Полученную соль перетирают в ступке, смешивают с буфером 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.

5.2. Определение натрия, кальция и магния проводят на кварцевом спектрографе типа ИСП-30 с трехлинзовой системой освещения щели. На щели прибора устанавливают трехступенчатый ослабитель. Ширина щели 0,015 мм.

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

В качестве источника возбуждения спектров используют дугу переменного тока силой 18 А. Расстояние между электродами 3 мм. Время экспозиции 40 с.

5.3. Для построения градуировочных графиков используют:

линия примеси, нм:	линия сравнения, нм:
магний 285,2	свинец 311,8
кальций 422,6	свинец 401,9 или 500,5
натрий 588,9	свинец 401,9 или 500,5

## 6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Обработку результатов проводят по ГОСТ 13348—74.

6.2. Относительное среднеквадратическое отклонение при определении натрия, кальция и магния составляет 0,20.

6.3. При разногласиях в оценке качества для определения натрия применяют пламенно-фотометрический метод по ГОСТ 1293.6—78; для определения кальция — атомно-абсорбционный метод по ГОСТ 1293.8—78, для определения магния — атомно-абсорбционный метод по ГОСТ 1293.9—78.

**Изменение № 1 ГОСТ 1293.14—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Спектральный метод определения натрия, кальция и магния**

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.06.89 № 1733

Дата введения 01.01.90

Заменить код: ОКСТУ 1725 на ОКСТУ 1709.

Вводная часть. Второй абзац. Заменить слово: «азотнокислую» на «серноокислую».

Пункт 1.2 после слова «применяют» дополнить словами: «дополнительно перегнанную в кварцевом аппарате, свежеприготовленную».

Пункт 1.4. Первый абзац после слов «методом добавок» дополнить словами: «или другим методом»;

второй абзац. Формула. Заменить коэффициент: 0,50 на 0,71.

Раздел 3. Первый абзац после обозначения ИСП-30 дополнить словами: «и дифракционный типа ДФС-8»;

второй абзац. Заменить обозначение: ДГ-2 на ИВС-28;

дополнить абзацем: «Источник постоянного тока»;

четвертый абзац дополнить словами: «с погрешностью взвешивания не более 0,001 г»;

девятый абзац исключить;

заменить слова: «марки С-2, С-3» на «особой чистоты или С-3»; «3×3 мм и толщиной стенок 0,8 мм» на «4×4 и 4×8 мм»; «диаметров» на «диаметром»; «типов II» на «типов I»; «Магния окись» на «Магния оксид».

Раздел 3 дополнить абзацами: «Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78.

Электродпечь муфельная с терморегулятором до 600 °С.

Аппарат кварцевый для перегонки воды».

Пункт 4.1. Заменить слова: «градуировочный образец» на «образец сравнения» (4 раза);

первый абзац. Заменить слова: «и упаривают до прекращения выделения окислов азота» на «осаждают сульфат свинца постепенным добавлением 5—7 см<sup>3</sup> серной кислоты. Раствор осторожно выпаривают, осадок высушивают, прокаливают в муфельной печи при 500 °С в течение 1 ч»;

второй абзац после слова «натрия» дополнить словами: «в расчете на сплав».

Пункт 4.2. Заменить слова: «и упаривают» на «осаждают в виде сульфата, выпаривают и прокаливают».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции: «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».

Пункт 5.1. Заменить слова: «и высушивают» на «осаждают в виде сульфата, выпаривают и прокаливают»; «смешивают с буфером» на «смешивают с порошковым графитом»;

дополнить абзацем: «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)».

Пункты 5.2, 5.3, 6.1, 6.2 изложить в новой редакции: «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.

(Продолжение см. с. 70)

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.

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  $\Delta S - \lg C$ , где  $\Delta S$  — среднее трех значений  $S_{л} - S_{ср}$ ,  $C$  — известная массовая доля определяемой примеси в образцах сравнения в процентах.

По полученным значениям  $\Delta S$  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  $\Delta S - \lg C$ , где  $\Delta S$  — среднее значение  $S_{л+ср} - S_{ср}$ . По полученным значениям  $\Delta S$  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, %».

**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 за 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 I 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 ( $S_n$ ) и линии сравнения ( $S_{cp}$ ) измеряют на микрофотометре. Градуировочные графики строят в координатах  $\Delta S - \lg C$ , где  $\Delta S$  — среднее трех значений  $S_n - S_{cp}$ ,  $C$  — известная массовая доля определяемой примеси в образцах сравнения в процентах.

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

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

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

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

(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

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

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;

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

Или

$$D_{\text{Na}} = 2,8 \bar{y},$$

$$D_{\text{Ca}} = 2,5 \bar{y},$$

$$D_{\text{Mg}} = 1,7 \bar{y} \text{ »}.$$

(ИУС № 7 2001 г.)