



ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

БРОНЗЫ БЕЗОЛОВЯННЫЕ

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО
И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 20068.1-79—ГОСТ 20068.3-79,

Издание официальное



Цена 15 коп.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

БРОНЗЫ БЕЗОЛОВЯННЫЕ

Метод спектрального анализа по металлическим
стандартным образцам с фотографической
регистрацией спектров

Tinless bronze. Method of spectral analysis
of metal standard specimens with spectrum
photographic record

ГОСТ
20068.1-79*

Взамен
ГОСТ 20068.1—74

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 октября
1979 г. № 4102 срок введения установлен

с 01.07.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 11.06.84 № 1896
срок действия продлен

до 01.07.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на бронзы безоловянные марок БрА5, БрА7, БрАМц9-2, БрАМц10-2, БрАЖ9-4, БрАЖМц10-3-1,5, БрАЖН10-4-4, БрАЖНМц9-4-4-1, БрКМц3-1, БрБ2, БрБНТ1,7, БрБНТ1,9 и БрКН1-3 по ГОСТ 18175—78 и устанавливает метод спектрального анализа по металлическим СО с фотографической регистрацией спектра.

Метод основан на возбуждении спектра дуговым разрядом переменного тока с последующей регистрацией его на фотопластинке с помощью спектрографа. Содержание определяемых элементов находят по градуировочному графику с помощью измеренных значений разности оптических плотностей аналитических линий и «внутренних стандартов» в спектрограммах пробы.

Метод позволяет определить в безоловянных бронзах железо, никель, марганец, цинк, олово, свинец, мышьяк, алюминий, сурьму и кремний в диапазоне концентраций, указанных в табл. 1.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

* Переиздание (февраль 1985 г.) с Изменением № 1,
утвержденным в июне 1984 г. (ИУС 9—84).

© Издательство стандартов, 1985

Диапазон определяемых концентраций элементов в зависимости
от марки сплава

Марка сплава	Определяемый элемент	Диапазон концентраций, %
БрА5; БрА7	Кремний Железо Олово Мышьяк Сурьма Свинец Цинк Никель Марганец	0,06—0,15 0,2—0,8 0,03—0,2 0,003—0,02 0,001—0,03 0,02—0,15 0,2—0,8 0,2—0,8 0,4—0,8
БрАМц9-2; БрАМц10-2	Кремний Олово Железо Мышьяк Сурьма Свинец Цинк Никель	0,08—0,5 0,03—0,5 0,2—1,3 0,004—0,15 0,001—0,07 0,02—0,3 0,3—1,6 0,2—1,3
БрАЖ9-4	Кремний Олово Мышьяк Сурьма Свинец Цинк Никель Марганец	0,07—0,3 0,05—0,4 0,005—0,06 0,001—0,04 0,008—0,07 0,25—1,6 0,3—1,3 0,2—1,0
БрАЖН10-4-4; БрАЖНМц9-4-4-1	Кремний Олово Мышьяк Сурьма Свинец Цинк Марганец	0,05—0,3 0,04—0,4 0,005—0,05 0,001—0,005 0,01—0,15 0,1—0,8 0,1—0,8
БрАЖМц10-3-1,5	Кремний Олово Сурьма Свинец Цинк Никель	0,07—0,25 0,07—0,2 0,001—0,005 0,01—0,05 0,2—1,0 0,3—1,0

Продолжение табл. 1

Марка сплава	Определяемый элемент	Диапазон концентраций, %
БрКМц3-1	Железо	0,2—0,5
	Сурьма	0,001—0,005
	Свинец	0,01—0,05
	Цинк	0,2—0,9
	Никель	0,1—0,5
БрБ2; БрБНТ1,7; БрБНТ1,9	Кремний	0,03—0,4
	Алюминий	0,03—0,4
	Железо	0,03—0,4
	Свинец	0,001—0,01
	Никель	0,1—0,8
БрКН1-3	Алюминий	0,01—0,03
	Олово	0,05—0,2
	Железо	0,05—0,4
	Мышьяк	0,001—0,005
	Сурьма	0,001—0,005
	Свинец	0,08—0,25
	Цинк	0,05—0,25
Марганец	0,05—0,5	

Сходимость метода характеризуется относительным стандартным отклонением S_r единичного измерения, приведенным в табл. 2 для доверительной вероятности $P=0,95$.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—81.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрограф для фотографирования ультрафиолетовой области спектра со средней разрешающей способностью типа ИСП-30.

Источник тока — дуга переменного тока (генератор ГЭУ-1 со штативом типа ШТ-16, ДГ-2, со штативом типа ШТ-9 или ИВС-21).

Микрофотометр типа МФ-2 или ИФО-460.

Спектропроектор ПС-18 или другого типа.

Электроды из меди М-1 или из угля в виде прутков диаметром 6—7 мм марки С-3, заточенные на полусферу или усеченный конус.

Приспособление для заточки медных и угольных электродов станок модели КП-35.

Относительные стандартные отклонения (S_r) единичного измерения при анализе примесей в безоловянных бронзах по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра

Определяемый элемент	Значение S_r для следующих диапазонов концентраций в % по массе					
	0,001—0,003	0,003—0,01	0,01—0,03	0,03—0,1	0,1—0,5	Свыше 0,5
Железо	—	—	—	0,07	0,07	0,07
Марганец	—	—	—	0,12	0,10	0,09
Кремний	—	—	—	0,09	0,07	—
Свинец	0,12	0,09	0,07	0,07	—	—
Сурьма	0,12	0,10	0,10	0,08	—	—
Никель	—	—	—	—	0,10	0,10
Цинк	—	—	—	0,12	0,10	0,08
Олово	—	—	0,12	0,10	0,10	—
Мышьяк	0,12	0,12	0,10	0,08	—	—
Алюминий	—	—	0,12	0,09	0,07	—

Токарный станок для заточки СО и анализируемых образцов на плоскость типа ТВ-16.

Фотопластинки спектральные типов 1, 2, «Микро», ЭС, УФШ чувствительностью от 0,5 до 60 единиц.

Метол.

Гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627—74.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195—77.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрий серноватистокислый кристаллический (тиосульфат) по ГОСТ 244—76.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Проявитель для фотопластинок спектральных типов 1, 2, «Микро», ЭС готовят смешиванием равных объемов раствора 1 и 2 перед применением.

Раствор 1; готовят следующим образом: 2,5 г метола, 12 г гидрохинона и 100 г натрия сернистокислого растворяют в 500—700 см³ воды и доливают водой до 1 дм³.

Раствор 2; готовят следующим образом: 100 г натрия углекислого и 7 г бромистого калия растворяют в 500—700 см³ воды и доливают водой до 1 дм³.

Допускается применение и других контрастно работающих проявителей.

Проявитель для спектральных фотопластинок типа УФШ; готовят следующим образом: 2,2 г метола, 8,8 г гидрохинона, 96 г натрия сернистокислого, 48 г натрия углекислого и 5 г бромистого калия растворяют в 500—700 см³ воды и доливают водой до 1 дм³.

Фиксажный раствор; готовят следующим образом: 300 г тиосульфата натрия, 25 г сернистокислого натрия и 8 см³ уксусной кислоты растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Допускается применение других фиксажных растворов.

Допускается применение другой аппаратуры, оборудования и материалов при условии получения сходимости повторных результатов анализа, не ниже предусмотренной настоящим стандартом. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Подготовка анализируемых образцов и СО.

Подготовка анализируемых образцов и СО к анализу должна быть однотипной для каждой серии измерений. Образец представляет собой темплет или кусок литой пробы произвольной формы размером до 40×40×40 мм.

Подготовку образца проводят зачисткой одной из его граней на плоскость напильником, наждачным кругом или металлорежущим инструментом (станком) без охлаждающей жидкости и смазки. Зачищенная поверхность должна представлять собой плоскую площадку диаметром не менее 10 мм без раковин, царапин, трещин и шлаковых включений. Загрязнение поверхности не допускается.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Образец (или СО) зажимают в нижнем зажиме штатива и подводят под угольный (или медный) электрод таким образом, чтобы расстояние от обыскриваемого участка до края образца было не меньше пятна обыскривания (2—5 мм).

Между концами электродов, раздвинутыми на 1,5—2,5 мм, зажигают дугу переменного тока силой 6—8 А, питаемую с помощью генератора от сети 220±5 В. Задающий промежуток разрядника — 0,5—0,9 мм.

Межэлектродный промежуток устанавливают по шаблону или микрометрическим винтом. Длину дуги и положение источника на оптической оси контролируют с помощью диафрагмы, расположенной на средней линзе трехлинзовой осветительной системы.

Спектры фотографируют с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии типа ИСП-30. Щель спектрографа—0,015 мм.

С целью сокращения времени экспозиции и получения высокой разрешающей способности спектрографа применяют астигматическое освещение щели с полным заполнением объектива коллиматора. Для этого применяется однолинзовый сферический конденсор с фокусным расстоянием 75 мм, расположенный на расстоянии 300 мм от щели и 72 мм от источника света.

Допускается также применять любую другую систему освещения, которая обеспечивает равномерную интенсивность линии в фокальной плоскости прибора.

Для каждого образца (пробы и СО) фотографируют не менее двух спектрограмм.

Время экспозиции и расстояние от источника света до щели спектрографа подбирают в зависимости от чувствительности используемых фотопластинок, обеспечивая нормальную оптическую плотность фона непрерывного спектра. Увеличение плотности фона за счет вуали, засвечивания и т. п. не допускается.

Время предварительного обжига составляет 15 с. Время экспозиции должно быть не менее 15 с.

4.2. Обработка фотопластинок. Проявление фотопластинок в зависимости от их типа проводят в соответствующем проявителе (см. п. 2) при температуре 18—20°C в течение 4 мин.

После промывки фотопластинок в проточной воде их фиксируют в фиксажном растворе, промывают в проточной воде и высушивают.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптические плотности аналитических линий и «внутренних стандартов» в спектрограммах измеряют с помощью микрофотометра. Ширина щели фотоэлемента 0,10—0,25 мм; ширина щели между зелеными щечками, измеряемая на экране перед фотоэлементом, составляет 0,3—1,0 мм. Длины волн аналитических линий и «внутренних стандартов» приведены в табл. 3.

Указанный в таблице Фон-1 означает значение оптической плотности слабой молекулярной линии 235,08 нм; Фон-2—максимальное значение оптической плотности фона рядом с линией с длинноволновой стороны; Фон-3—минимальное значение оптической плотности фона рядом с линией с коротковолновой стороны.

Допускается применение других аналитических линий и «внутренних стандартов» при условии, что они обеспечивают сходимость повторных результатов анализа и нижние границы определяемых содержаний элементов, отвечающие требованиям настоящего стандарта.

Таблица 3

Длины волн аналитических линий и линий «внутренних стандартов»

Определяемый элемент	Наименование бронзы					
	алюминиевая, алюминисво- марганцевая, алюминиево- железная, алюминиево- железномарганцевая, алю- миниево-железоникелевая и кремнемарганцевая		кремненикелевая		бериллиевая	
	Аналити- ческая линия, нм	Линия «внутреннего стандарта», нм	Аналити- ческая линия, нм	Линия «внутрен- него стандар- та», нм	Аналити- ческая линия, нм	Линия «внутреннего стандарта», нм
Железо	291,22	Медь 291,12	295,35	Медь 291,12	259,84	Медь 263,49
Никель	282,13	Медь 291,12	—	—	282,13	Медь 291,12
Марганец	288,96	Медь 291,12	288,96	Медь 291,12	—	—
Цинк	307,21	Фон-2	307,21	Фон-3	—	—
	330,2	Фон-3	—	—	—	—
Олово	285,06	Медь 291,12	285,06	Медь 291,12	—	—
Свинец	283,31	Медь 291,12	266,32	Медь 263,00	—	—
Мышьак	234,98	Фон-1	—	—	—	—
Алюминий	—	—	308,22	Медь 291,12	257,51	Медь 263,00
Кремний	243,52	Медь 263,49	—	—	251,43	Медь 263,00
	288,16	Медь 288,29	—	—	—	—
Сурьма	231,15	Фон-3	—	—	—	—

Для каждой примеси измеряют оптическую плотность аналитической линии вместе с фоном, оптическую плотность соответствующего фона (или линии сравнения), вычисляют разницу и для каждого образца (пробы или СО) находят среднее значение по снятым для него спектрограммам.

При определении содержания железа, никеля, марганца, олова, кремния, свинца, алюминия градуировочные графики строят в координатах $\overline{\Delta S} - \lg C$.

При определении содержания цинка, мышьяка и сурьмы градуировочные графики строят в координатах $\overline{\Delta S} - \lg C$ или $\overline{\Delta S} - C$ (для $\Delta S \leq 0,3$), где C — концентрация определяемого элемента в СО.

Основным методом является метод «трех эталонов». Допускается применение других методов построения графика, например, метода твердого градуировочного графика, метода контрольного эталона и т. д.

Массовую долю определяемых элементов в пробе находят по градуировочному графику по значению $\overline{\Delta S}$, вычисленному по двум (трем) спектрограммам.

Для проверки пригодности результатов двух параллельных определений применяют следующий вариант оценки:

$$|x_1 - x_2| \leq 2,5 S_r \bar{x},$$

где S_r — относительное стандартное отклонение единичного определения;

x_1 и x_2 — результаты двух параллельных определений.

\bar{x} — среднее арифметическое из двух параллельных определений.

Изменение № 2 ГОСТ 20068.1—79 Бронзы безоловянные. Метод спектрального анализа по металлическим образцам с фотографической регистрацией спектров

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 24.11.89 № 3442

Дата введения 01.07.90

Вводная часть. Второй абзац. Заменить слово: «Содержание» на «Массовые доли»;

третий абзац. Заменить слово: «концентраций» на «массовых долей»; после слова «сурьму» дополнить словом: «бериллия».

Таблица 1. Наименование и головка. Заменить слова: «концентраций» на «массовых долей», «Диапазон концентраций» на «Значения массовых долей»; дополнить марками сплавов:

Марка сплава	Определяемый элемент	Значение массовых долей, %
БрКМцЗ—1	Олово Кремний	0,1—0,5 2,4—3,6
БрБ2	Бериллий	1,0—3,0
БрБНТ1, 9	Олово Цинк	0,033—0,18 0,041—0,23
БрКН1—3	Кремний Никель	0,4—1,3 2,4—3,4
БрАМц9—2; БрАМц10—2; БрАЖМц10—3—1,5; БрАЖН10—4—4; БрАЖНМц9—4—4—1; БрАЖ9—4	Алюминий	7,5—11,5

Последний абзац изложить в новой редакции: «Сходимость и воспроизводимость результатов анализа характеризуется величинами допускаемых расхождений, приведенными в табл. 2, при доверительной вероятности $P=0,95$.

Таблица 2

Определяемая примесь	Допускаемые расхождения двух результатов параллельных определений d_2 , %	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D_2 , %
Железо	0,18С	0,23С
Марганец	0,0039 + 0,22С	0,0052 + 0,29С
Кремний	0,0016 + 0,17С	0,0021 + 0,23С
Свинец	0,0001 + 0,17С	0,0002 + 0,23С
Сурьма	0,0001 + 0,17С	0,0002 + 0,23С
Никель	0,25С	0,33С
Цинк	0,0052 + 0,20С	0,0068 + 0,26С
Олово	0,0016 + 0,25С	0,0021 + 0,32С
Мышьяк	0,0001 + 0,20С	0,0001 + 0,26С
Алюминий	0,0013 + 0,17С	0,0017 + 0,23С
Бериллий	0,18С	0,23С

Примечания:

1. При проверке выполнения установленных нормативов допускаемых расхождений двух результатов параллельных определений за $C = (C_1 + C_2)/2$ принимают среднее арифметическое первого (C_1) и второго (C_2) результатов параллельных определений данной примеси в одной и той же пробе.

2. При проверке установленных нормативов допускаемых расхождений двух результатов анализа за $C = (C_1 + C_2)/2$ принимают среднее арифметическое двух сопоставляемых результатов анализа».

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 25086—81 на ГОСТ 25086—87.

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.2: «1.2. Систематическая проверка воспроизводимости результатов анализа проб по ГОСТ 18242—72».

Раздел 2. Второй абзац изложить в новой редакции: «Источник возбуждения спектра — дуга переменного тока (генератор типа УГЭ-4);

дополнить абзацем (после шестого): «Стандартные образцы, изготовленные по ГОСТ 8.315—78»;

девятый абзац после слова «Метол» дополнить словами: «(пара-метиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664—83»;

последний абзац изложить в новой редакции: «Допускается использование другой аппаратуры, оборудования, материалов и реактивов при условии получения метрологических характеристик не хуже установленных настоящим стандартом.

Средства измерения должны быть аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.326—78».

Пункт 3.1. Первый абзац. Исключить слова: «размером 40×40×40 мм»; дополнить словами: «Масса пробы и СО не должны отличаться более чем в два раза»;

второй абзац изложить в новой редакции: «Подготовку образца проводят зачисткой одной из его граней на плоскость напильником или металлорежущим инструментом (станком) без охлаждающей жидкости и смазки. При фотографировании каждого спектра зачищенная поверхность должна представлять собой плоскую площадку диаметром не менее 10 мм без раковин, царапин, трещин и шлаковых включений. Перед фотографированием спектров для снятия поверхностных загрязнений анализируемые образцы и СО протирать этиловым спиртом».

Пункт 4.1. Второй абзац изложить в новой редакции: «Между концами электродов, раздвинутыми на 1,5—2,5 мм, зажигают дугу переменного тока силой 3—8 А»;

седьмой абзац изложить в новой редакции: «Для каждого образца (пробы и СО) фотографируют по две спектрограммы».

Пункт 4.2. Исключить слова: «в течение 4 мин».

Раздел 5. Первый абзац. Исключить слова: «Ширина щели фотоэлемента 0,10—0,25 мм; ширина щели между зелеными щечками, измеряемая на экране перед фотоэлементом, составляет 0,3—1,0 мм».

Таблицу 3 изложить в новой редакции:

Таблица 3

Длины волн аналитических линий и линий «внутренних стандартов»

Определяемый элемент	Наименование бронзы					
	алюминиевая, алюминево-марганцевая, алюминево-железная, алюминево-железно-марганцевая, алюминево-железно-никелевая и кремнемарганцовая		кремненикелевая		бериллиевая	
	Аналитическая линия, нм	Линия «внутреннего стандарта», нм	Аналитическая линия, нм	Линия «внутреннего стандарта», нм	Аналитическая линия, нм	Линия «внутреннего стандарта», нм
Железо	291,22	Медь 291,12	295,35	Медь 291,12	259,84	Медь 263,49
Никель	282,13	Медь 291,12	282,13	Медь 291,12	282,13	Медь 291,12
Марганец	288,96	Медь 291,12	288,96	Медь 291,12	—	—
Цинк	307,21 330,2	Фон—2 Фон—3	307,21 —	Фон—3 —	334,50 —	Фон—3
Олово	285,06	Медь 291,12	285,06	Медь 291,12	285,06	Медь 291,12
Свинец	283,31	Медь 291,12	266,32	Медь 263,00	—	—
Мышьяк	234,98	Фон—1	—	—	—	—
Алюминий	—	—	308,22	Медь 291,12	257,51	Медь 263,00
Кремний	243,52 288,16	Медь 263,69 Медь 288,29	288,16 —	Медь 288,29 —	251,43 —	Медь 263,00 —

(Продолжение см. с. 120)

Определяемый элемент	Наименование бронзы					
	алюминиевая, алюми- ниво-марганцевая, алюминиево-железная, алюминиево-железно- марганцевая алюми- ниво-железно-нике- левая и кремнемар- ганцовая		кремненикелевая		бериллиевая	
	Аналити- ческая линия, нм	Линия „внутрен- него стан- дарта“ нм	Аналити- ческая линия, нм	Линия „внутрен- него стан- дарта“, нм	Аналити- ческая линия, нм	Линия „внутрен- него стан- дарта“, нм
Сурьма	231,15	Фон—3	—	—	—	—
Бериллий	—	—	—	—	265,05	Медь 263,00

Четвертый — девятый абзацы изложить в новой редакции: «На спектрограмме с помощью микрофотометра измеряют почернения аналитических линий определяемых элементов $S_{(л+ф)}$ и линий «внутреннего стандарта» (фона) $S_{\text{вн.ст.}(ф)}$. Вычисляют значение $\Delta S = S_{(л+ф)} - S_{\text{вн.ст.}(ф)}$, находят среднее арифметическое результатов, полученное по двум спектрограммам каждого стандартного образца (ΔS), и строят градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$, где C — массовая доля примеси в стандартных образцах, %. По полученным градуировочным графикам находят содержание примесей для каждой из двух спектрограмм, полученных для одной пробы.

Основным методом является метод «трех эталонов». Допускается применение других методов построения графика, например, метод твердого градуировочного графика, метод контрольного «эталона» и т.д.

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

Допускаемые расхождения двух параллельных определений и двух результатов анализа пробы не должны превышать величин, указанных в табл. 2.

Если расхождение между параллельными определениями превышает величину d_2 , фотографирование спектров повторяют на второй фотопластинке.

Контроль точности результатов анализа проводят по ГОСТ 25086—87 с использованием государственных, отраслевых стандартных образцов или стандартных образцов предприятия».