



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА
И СВИНЦА

ГОСТ 23189-78

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР по СТАНДАРТАМ
Москва



РАЗРАБОТАН Министерством цветной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ:

Л. В. Друцкая; Т. В. Семенова; Л. В. Тиганэ

ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

Зам. министра В. С. Устинов

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 26 июня 1978 г. № 1671

АЛЮМИНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

Спектральный метод определения
мышьяка и свинцаГОСТ
23189—78Primary aluminium. Spectrochemical method
for the determination of arsenic and leadПостановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР
от 26 июня 1978 г. № 1671 срок действия установлен

с 01.01.1980 г.

до 01.01.1985 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы спектрального анализа для определения содержания мышьяка и свинца в первичном алюминии.

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: $\Delta S - \lg C_i$; $\lg \frac{I_a}{I_{cp}} - \lg C$, 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; $\frac{I_a}{I_{cp}}$ — 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.

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 применяют стандартные образцы для определения содержания мышьяка и свинца в алюминии, № 484-74—490-74.

Допускается применение контрольных образцов предприятия, которые должны быть проверены по стандартным образцам.

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. Отбор и подготовку проб к анализу производят по ГОСТ 3221—75 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 менее 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 или медный электрод диаметром 6 мм. Верхний электрод заточен на полусферу с радиусом 3 мм.

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

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 ПС-39, ДГ-2 или ИВ1-1 фирмы «К. Цейс Йена».
Микрофотометр типа МФ2 или G-2 (той же фирмы).

Спектрально-чистые угли марки С2 в виде прутков диаметром 6 мм.

Фотопластинки спектральные типов ЭС, УФШ, «Микро», чувствительностью 3—130 ед. по ГОСТ 10691.0-73 — ГОСТ 10691.4-73 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—72 (расход 1 мл на 2 электрода).

Фотореактивы для обработки фотопластинок по ГОСТ 3221—75.

Вата гигроскопическая по ГОСТ 5556—75.

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	$R - \lg C; I_{эл} - C$	$\Delta S - \lg C$
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—75 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 $\Delta S_{\text{ср}}$ 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,

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

по 2—3 спектрам;

ж) строят градуировочные графики в координатах $\Delta S - \lg C$ 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 внутривародской 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.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. По результатам фотометрирования спектров проб находят $\Delta S_{\text{ср}}$ и $R_{\text{ср}}$. 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: \bar{C}_1 и \bar{C}_2 .

3.4.2. Проверяют пригодность результатов параллельных определений \bar{C}_1 и \bar{C}_2 для данного элемента, используя следующий вариант оценки:

$$\bar{C}_1 - \bar{C}_2 \leq 2,77\sigma_n \text{ или } \bar{C}_1 - \bar{C}_2 \leq \frac{2,77V_n \cdot \bar{x}}{100}, \quad (1),$$

где σ_n — среднее квадратическое отклонение результата анализа;
 n — число параллельных определений, необходимое для обеспечения соответствующей погрешности среднего результата анализа (в данном случае $n=2$, два спектра пробы сфотографированы на одной пластинке);

$V_n = \frac{\sigma_n}{\bar{x}} 100$ — среднее относительное квадратическое отклонение результатов анализа, приведенное в табл. 2;

\bar{x} — среднее арифметическое параллельных определений.

Если условие (1) выполняется, то для $P=0,95$ за результат анализа принимают среднее арифметическое параллельных определений (\bar{X}), где

$$\bar{X} = \frac{\bar{C}_1 + \bar{C}_2}{2}.$$

3.4.3. Если условие (1) не выполняется, то анализы следует повторить. В этом случае за результат анализа принимают среднее арифметическое (X_1) тех результатов, для которых выполняется соотношение:

$$\bar{C}_{\max} - \bar{C}_{\min} \leq \frac{3,65 \cdot V_n \cdot \bar{x}}{100}, \text{ для } P=0,95.$$

Таблица 2

Среднее относительное квадратическое отклонение результатов анализа (V_n)

Определяемые элементы	Диапазон определяемых содержаний, %	V_n , %	
		Спектрографический метод	Фотоэлектрический метод
Мышьяк	От 0,001 до 0,003	50	30
	Св. 0,003 » 0,006	30	15
	» 0,006 » 0,015	20	6
Свинец	От 0,01 до 0,05	30	30
	» 0,05 » 0,10	20	20
	» 0,10 » 0,15	10	10

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;
генератор типа ГЭУ-1.

Допускается применять другую аппаратуру, оборудование и материалы при условии получения точности анализа не ниже предусмотренной настоящим стандартом.

4.3. Проведение анализа

При фотоэлектрическом методе анализа используют метод «трех эталонов» и «контрольный эталон».

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		Ф а з о в ы й
Аналитический промежуток, мм		1,5
Обжиг, с		Не более 3
Экспозиция, с		20—60
Противоэлектрод		Угольный
Длины волн аналитических линий, нм	As 234,98	Pb 283,30 Pb 405,78
Линии сравнения алюминий, нм	Фон	—
		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 со следующими дополнениями: содержание элемента в анализируемом образце определяют по градуировочному графику, построенному в координатах

натах $n—C$ или $n—\lg C$, по четырем параллельным измерениям. Каждое измерение производят на новом электроде (т. е. необходимо иметь не менее двух комплектов стандартных образцов и не менее четырех электродов в каждой пробе). Получают четыре результата для каждого элемента. Если $C_{\max}—C_{\min} \leq 3,65 \sigma_4$, то результаты усредняют. Если $C_{\max}—C_{\min} > 3,65 \sigma_4$, то анализ повторяют из вторых концов каждого электрода. Усредняют первые четыре результата и получают C_1 , среднее из второй партии — C_2 .

Если $C_1—C_2 \leq 2,77 V_n \frac{x}{100}$, то все определения (по 8 для каждого элемента) усредняют и за окончательный результат принимают среднее из всех определений.

Основную погрешность в результаты анализа вносит неоднородность распределения мышьяка и свинца в алюминии, поэтому неудовлетворительными считают только те определения, для которых были нарушены требования к выполнению анализа.

Например: при спектрографическом методе — брак эмульсии, общее изменение интенсивности спектра (ошибки при установке электродов и пр.) При фотоэлектрическом методе — изменение параметров разряда в течение экспозиции и т. п.

4.4.2. Среднее относительное квадратическое отклонение результатов анализа (V_n) указано в табл. 2. V_n рассчитана для $n=4$ (за единичный результат принято среднее из четырех определений).

Изменение № 1 ГОСТ 23189—78 Алюминий первичный. Спектральный метод определения мышьяка и свинца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.06.89 № 1580

Дата введения 01.01.90

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

Вводную часть изложить в новой редакции: «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».

Пункт 1.1. Второй абзац после формулы $I_g = \frac{I_a}{I_{cp}} - \lg C$ дополнить формулой: $\Delta S - C$ (при $\Delta S \leq 0,50$).

Пункт 1.4 изложить в новой редакции: «1.4. При проведении анализа используют государственные, отраслевые стандартные образцы или стандартные образцы предприятия. Для контроля правильности результатов анализа используют ГСО».

Пункт 2.1. Второй абзац. Исключить слова: «или медный»; заменить слова: «с радиусом 3 мм» на «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»;

третий абзац. Заменить слова: «окиси алюминия» на «оксида алюминия».

Пункты 2.1, 3.2, 3.3. Заменить ссылку: ГОСТ 3221—75 на ГОСТ 3221—85.

Пункт 3.2. Второй, третий абзацы изложить в новой редакции: «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»;

четвертый абзац дополнить словами: «по ТУ 16583—240—74»;

дополнить абзацем: «Допускается применять другую аппаратуру и материалы, обеспечивающие точность результатов анализа не хуже регламентированной данным методом»;

заменить ссылки: ГОСТ 10691.0-73 — ГОСТ 10691.4-73 на ГОСТ 10691.0-84 — ГОСТ 10691.4-84; ГОСТ 5556—75 на ГОСТ 5556—81, ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 3.3. Таблица 1. Графу «Свинец» для параметра «Координаты градуировочного графика» дополнить координатами: $\Delta S - C$.

Пункты 3.4.2, 3.4.3 изложить в новой редакции: «3.4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое параллельных определений (\bar{C})

$$\bar{C} = \frac{\bar{C}_1 + \bar{C}_2}{2}$$

где \bar{C}_1, \bar{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.

$$|\bar{C}_1 - \bar{C}_2| \leq d.$$

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.

$$|X - C_{атт}| \leq d.$$

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 $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$ нормативам табл. 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %			
		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

Раздел 3 дополнить пунктами — 3.4.4, 3.4.5: «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 $|\bar{X}_{\text{сп}} - \bar{X}_{\text{хим}}| \leq 0,5(d_{\text{сп}} + d_{\text{хим}})$,

где $\bar{X}_{\text{сп}}$ и $\bar{X}_{\text{хим}}$ — 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».

Пункт 4.2. Второй абзац дополнить обозначениями: МФС-6, МФС-8;

третий абзац дополнить обозначениями: УГЭ-4, ИВС-28, ИВС-23;

четвертый абзац изложить в новой редакции: «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—78 и документацией ведомственной метрологической службы».

Пункт 4.4.1 изложить в новой редакции: «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 (\bar{C})

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

где \bar{C}_1 и \bar{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—74, количество необходимых параллельных определений рассчитывают по ГОСТ 3221—85».

Пункт 4.4.2 исключить.

(ИУС № 9 1989 г.)

Редактор *А. С. Пшеничная*
Технический редактор *Л. Я. Митрофанова*
Корректор *Т. М. Фролова*

Сдано в набор 04.07.78 Подп. в печ. 28.08.78 0,625 п. л. 0,44 уч. -изд. л. Тир. 12000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, Москва, Д-557, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2296