

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МЕДЬ

Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра

**ГОСТ
9717.2—82**

Copper. Method of spectral analysis of metal standart specimens with photographic registration of spectrum

ОКСТУ 1709

Дата введение 01.07.83

Настоящий стандарт устанавливает метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам (СО) с фотографической регистрацией спектра в меди по ГОСТ 859.

Метод основан на возбуждении спектра металлических образцов дуговым разрядом переменного или постоянного тока с последующей его фотографической регистрацией.

Метод позволяет определять содержание примесей в меди в интервале массовых долей:

| Определяемый элемент | Массовая доля, % |
|----------------------|------------------|
| Сурьма | 0,0005—0,06 |
| Мышьяк | 0,0004—0,07 |
| Магний | 0,0003—0,007 |
| Олово | 0,0003—0,07 |
| Кремний | 0,0005—0,007 |
| Висмут | 0,0001—0,01 |
| Серебро | 0,001—0,005 |
| Никель | 0,0005—0,3 |
| Железо | 0,0005—0,08 |
| Марганец | 0,0001—0,01 |
| Свинец | 0,0004—0,06 |
| Хром | 0,002—0,05 |
| Цинк | 0,0007—0,06. |

Метод характеризуется относительным стандартным отклонением S_r единичного измерения, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

| Определяемый элемент | Значения S_r для диапазонов массовых долей, % | | | | | | |
|----------------------|---|-------------------|------------------|------------|-----------|----------|-----------|
| | 0,0001— —0,0003 | 0,0003— —0,001 | 0,001— —0,003 | 0,003—0,01 | 0,01—0,03 | 0,03—0,1 | Свыше 0,1 |
| Сурьма | — | 0,20 | 0,18 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | — |
| Мышьяк | — | 0,20 | 0,17 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | — |
| Магний | — | 0,15 | 0,12 | 0,10 | — | — | — |
| Олово | — | 0,20 | 0,16 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — |
| Кремний | — | 0,25 | 0,25 | 0,20 | — | — | — |
| Висмут | 0,15 | 0,12 | 0,10 | 0,10 | — | — | — |
| Серебро | — | — | 0,10 | 0,10 | — | — | — |
| Никель | — | 0,20 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — |
| Железо | — | 0,15 | 0,12 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — |
| Марганец | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — | — | — |
| Свинец | — | 0,15 | 0,14 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — |
| Хром | — | — | 0,15 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | — |
| Цинк | — | 0,12 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | — |

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086 и ГОСТ 9717.1.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ

Спектрограф со средней или большой разрешающей способностью для фотографирования ультрафиолетовой области спектра (ИСП-30, СТЭ-1 и других типов).

Источник постоянного тока для питания дуги, обеспечивающий напряжение 200—400 В и силу тока до 10 А.

Источник переменного тока (генератор ГЭУ-1 со штативом типа ШТ-16, ДГ-2 со штативом типа ШТ-16, ДГ-2 со штативом типа ШТ-9, ИВС-21 и ИВС-28).

Микрофотометр МФ2 или ИФО-460.

Спектропроектор ПС-18 или другого типа.

Приспособление для заточки медных электродов, станок модели КП-35.

Фотопластинки спектрографические.
 Метол (пара-метиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664.
 Гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627.
 Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195.
 Натрий углекислый по ГОСТ 83.
 Калий бромистый по ГОСТ 4160.
 Натрий тиосульфат кристаллический по ГОСТ 244.
 Кислота уксусная по ГОСТ 61.
 Кислота азотная по ГОСТ 4461 разбавленная 1:10.
 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

Расход спирта на одно определение 10 г.

Стандартные образцы состава меди для спектрального анализа.

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

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

Раствор 2. 100 г углекислого натрия и 7 г бромистого калия растворяют в 500—700 см³ воды и доливают водой до 1 дм³; допускается применение и других контрастных проявителей.

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

Допускается применение другой аппаратуры, оборудования и материалов при условии обеспечения метрологических характеристик анализов, не хуже предусмотренных настоящим стандартом.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Анализируемые пробы и стандартные образцы готовят в виде стержней диаметром 7—8 мм, длиной от 30 до 60 мм по два стержня от каждого анализируемого образца. Концы стержней затачивают на полусферу или усеченный конус диаметром 1,5—1,7 мм, проплавливают для очистки от поверхностных загрязнений в азотной кислоте, разбавленной 1:10, промывают водой, спиртом и высушивают.

Масса стержней, спектры которых фотографируют на одной фотопластинке, не должна различаться более чем на 1 г.

Допускается изготовление стержней указанного размера из стружки, порошка и др., путем сплавления при температуре $(1225\pm25)^\circ\text{C}$ в графитовых тиглях необходимого диаметра. Сплав выдерживают в расплавленном состоянии не более 1 мин, затем тигли помещают в холодную воду и быстро охлаждают.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1 Пробу или СО зажимают в верхнем и нижнем зажимах штатива.

Между концами электродов, раздвинутыми на 1,5—2,5 мм, зажигают дугу постоянного или переменного тока силой 6—9 А. При определении содержания серебра применяют дугу переменного тока силой 4 А.

Межэлектродный промежуток устанавливают по шаблону или микрометрическим винтом. Длину дуги и положение источника на оптической оси контролируют с помощью проекционной линзы и экрана, установленных вне участка от источника до щели. Допускается также применять любую другую систему освещения, которая обеспечивает равномерную интенсивность линии в фокальной плоскости прибора.

Спектры фотографируют с помощью спектрографа с кварцевой оптикой средней дисперсии типа ИСП-30 или с помощью дифракционного спектрографа типа СТЭ-1 и др. В зависимости от типа спектрографа ширина щели варьируется от 0,007 до 0,015 мм.

С целью обеспечения нормальной оптической плотности аналитических линий и фона допускается применять фотопластинки различной чувствительности, однако, минимальная измеряемая оптическая плотность фона должна составлять не менее 0,25.

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

Время предварительного обжига составляет 10—15 с. Время экспозиции — не менее 20 с.

Для каждой пробы или СО фотографируют не менее двух спектрограмм.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.2. Обработка фотопластинок

Проявляют фотопластинки в проявителе, фиксируют в фиксажном растворе, промывают в проточной воде и высушивают.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Оптические плотности аналитических линий и линий сравнения в спектрограммах измеряют с помощью микрофотометра.

Длины волн аналитических линий и линий сравнения, а также диапазоны массовых долей элементов для спектрографа типа ИСП-30 приведены в табл. 2, для дифракционного спектрографа типа СТЭ-1 — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

| Определяемый элемент | Длина волны аналитической линии, нм | Место измерения плотности фона | Массовая доля, % |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Сурьма | 259,806 | Фон 0 | 0,001 — 0,01 |
| Сурьма | 261,230 | Фон 1 | 0,01 — 0,06 |
| Мышьяк | 234,984 | Фон 2 | 0,0006 — 0,01 |
| Мышьяк | 286,045 | Фон 1 | 0,01 — 0,07 |
| Магний | 277,983 | Фон 1 | 0,001 — 0,007 |
| Олово | 283,999 | Фон 1 | 0,001 — 0,01 |
| Олово | 281,352 | Фон 3 | 0,01 — 0,07 |
| Кремний | 288,158 | Фон 1 | 0,001 — 0,007 |
| Висмут | 306,772 | Фон 1 | 0,0005 — 0,01 |
| Серебро | 338,289 | Медь 338,142 | 0,001 — 0,005 |
| Никель | 305,082 | Фон 1 | 0,001 — 0,06 |
| Никель | 282,129 | Фон 1 | 0,06 — 0,3 |
| Железо | 296,690 | Фон 1 | 0,002 — 0,08 |
| Железо | 358,119 | Фон 1 | 0,0005 — 0,005 |
| Марганец | 279,482 | Фон 1 | 0,0003 — 0,01 |
| Свинец | 283,307 | Фон 4 | 0,001 — 0,01 |
| Свинец | 287,332 | Фон 5 | 0,01 — 0,06 |
| Хром | 283,563 | Фон 1 | 0,003 — 0,05 |
| Цинк | 334,502 | Фон 3 | 0,002 — 0,06 |

С. 6 ГОСТ 9717.2—82

П р и м е ч а н и е . Фон 1 — минимальное значение оптической плотности фона, измеряемое рядом с аналитической линией со стороны более коротких волн.

Фон 0 — фон 259,715 нм. Максимум на расстоянии 0,09 мм от линии сурьмы 259,806 нм в сторону коротких волн.

Фон 2 — оптическая плотность слабой молекулярной линии 235,08 нм, которая при расчетах принимается за плотность фона.

Фон 3 — минимальное значение оптической плотности фона, измеряемое рядом с аналитической линией со стороны более длинных волн.

Фон 4 — максимальное значение оптической плотности фона, измеряемое на расстоянии 0,13 мм от линии свинца 283,307 нм в сторону длинных волн.

Фон 5 — минимальное значение оптической плотности фона, измеряемое между линиями меди 288,29 и 288,53 нм.

Т а б л и ц а 3

| Определяемый элемент | Длина волны аналитической линии, нм | Место измерения плотности фона | Массовая доля, % |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Сурьма | 261,230 | Фон 1 | 0,01 — 0,06 |
| Сурьма | 259,806 | Фон 2 | 0,0005 — 0,006 |
| Железо | 300,957 | Фон 1 | 0,004 — 0,01 |
| Железо | 259,837 | Фон 1 | 0,0005 — 0,006 |
| Свинец | 283,307 | Фон 1 | 0,0004 — 0,002 |
| Свинец | 287,332 | Фон 3 | 0,002 — 0,06 |
| Олово | 283,999 | Фон 1 | 0,0003 — 0,005 |
| Олово | 281,352 | Фон 3 | 0,005 — 0,07 |
| Марганец | 260,569 | Фон 1 | 0,0001 — 0,01 |
| Мышьяк | 234,984 | Фон 4 | 0,0004 — 0,005 |
| Мышьяк | 286,045 | Фон 1 | 0,005 — 0,07 |
| Никель | 306,462 | Фон 1 | 0,01 — 0,06 |
| Никель | 305,082 | Фон 1 | 0,0005 — 0,01 |
| Никель | 282,129 | Фон 1 | 0,06 — 0,3 |
| Висмут | 289,797 | Фон 1 | 0,001 — 0,01 |
| Висмут | 306,772 | Фон 1 | 0,0001 — 0,001 |
| Магний | 277,983 | Фон 1 | 0,0003 — 0,007 |
| Цинк | 334,502 | Фон 3 | 0,0007 — 0,01 |
| Цинк | 334,502 | Медь 335,447 | 0,01 — 0,06 |
| Кремний | 251,612 | Медь 262,7 | 0,0005 — 0,007 |
| Серебро | 338,289 | Медь 338,142 | 0,001 — 0,005 |

П р и м е ч а н и е . Фон 1 — минимальное значение оптической плотности фона, измеряемое рядом с аналитической линией со стороны более коротких волн.

Фон 2 — фон 259,715 нм.

Фон 3 — минимальное значение оптической плотности фона, измеряемое рядом с аналитической линией со стороны длинных волн.

Фон 4 — оптимальная плотность слабой молекулярной линии 235,08 нм, которая при расчетах принимается за плотность фона.

Допускается применение других аналитических линий и линий сравнения при условии, что они обеспечивают метрологические характеристики и нижние границы определяемых массовых долей элементов, отвечающие требованиям настоящего стандарта.

Градуировочные графики строят в координатах:

$$\lg \frac{I_{\text{л}}}{I_{\Phi}} - \lg C \quad \text{или} \quad \Delta S - \lg C,$$

где $\frac{I_{\text{л}}}{I_{\Phi}}$ — относительная интенсивность линии определяемого элемента и линии сравнения (фона);

ΔS — разность оптических плотностей линии определяемого элемента и линии сравнения (медь);

C — массовая доля определяемого элемента в СО.

Основной метод для построения графиков — метод «трех эталонов»; допускается применение других методов построения графика, например, метод твердого градуировочного графика, метод контрольного эталона и т. д.

Массовую долю определяемых содержаний элементов находят

по градуировочному графику по значению $\lg \frac{I_{\text{л}}}{I_{\Phi}}$, найденному в таб-

лице приложения по ΔS , вычисленной по трем (двум) спектрограммам.

5.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает величины, рассчитанной по формуле

$$d_n = 2,77 X \cdot S_r,$$

где \bar{X} — среднее арифметическое двух параллельных определений, %;

С. 8 ГОСТ 9717.2—82

S_r — относительное стандартное отклонение.

Если расхождение превышает d_n , анализ повторяют из новых навесок той же пробы. В случае повторного расхождения анализируют новую пробу.

5.1, 5.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

5.3. Воспроизводимость результатов первичного и повторного анализов считают удовлетворительной, если расхождение результатов двух анализов не превышает величины, рассчитанной по формуле

$$D = 1,41d_n$$

5.4. Контроль точности результатов анализа по ГОСТ 25086 по стандартным образцам состава меди не реже одного раза в квартал.

5.3, 5.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

А. М. Рытиков, А. А. Немодрук, М. В. Таубкин, М. П. Бурмистров, И. А. Воробьева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.03.82 № 1199

3. ВЗАМЕН ГОСТ 9717.2—75

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта |
|--|---------------|
| ГОСТ 61—75 | Разд.2 |
| ГОСТ 83—79 | Разд.2 |
| ГОСТ 195—77 | Разд.2 |
| ГОСТ 244—76 | Разд.2 |
| ГОСТ 859—78 | Вводная часть |
| ГОСТ 4160—74 | Разд.2 |
| ГОСТ 4461—77 | Разд.2 |
| ГОСТ 6709—72 | Разд.2 |
| ГОСТ 9717.1—82 | 1.1 |
| ГОСТ 18300—87 | Разд.2 |
| ГОСТ 19627—74 | Разд.2 |
| ГОСТ 25086—87 | 1.1 |
| ГОСТ 25664—83 | Разд.2 |

5. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 03.11.92 № 1481

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (май 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в декабре 1987 г. и ноябре 1992 г. (ИУС 2—88, 2—93)