МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения висмута

ГОСТ 1953.11—79

Tin bronze. Methods for the determination of bismuth

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (от 0,001 % до 0,02 %) и атомно-абсорбционный (от 0,001 % до 0,02 %) методы определения висмута в оловянных бронзах по ГОСТ 5017.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1540—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2а. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА (от 0,001 % до 0,02 %)

2а.1. Сущность метода

Метод основан на образовании висмутом с ксиленоловым оранжевым окрашенного комплекса и измерении его оптической плотности после предварительного выделения висмута соосаждением с гидроокисью железа или с двуокисью марганца из 1,5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты. Мешающее влияние железа устраняется аскорбиновой кислотой, а следов олова — фтористым натрием.

Разд. 2а. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и растворы 1 моль/дм^3, 0,1 моль/дм^3 и разбавленная 1:1.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Кислота хлорная.

Кислота аскорбиновая (витамин С) свежеприготовленный раствор, 100 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, 1,5 моль/дм^3 раствор.

Марганец азотнокислый по НД, раствор 50 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 6 г/дм^3.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929.

Медь с массовой долей висмута менее 0,0005 %.

Медь азотнокислая, раствор 20 г/дм^3; готовят следующим образом: 2 г меди растворяют в 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, удаляют окислы азота кипячением, раствор охлаждают и доливают водой до 100 см^3.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:50.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения, свежеприготовленная; готовят следующим образом: девять объемов бромистоводородной кислоты смешивают с одним объемом брома.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор 1 г/дм^3, готовят следующим образом: 1 г хлорного железа растворяют в 250 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и доливают водой до 1 дм^3.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 5 г/дм^3.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм^3 в 0,1 моль/дм^3 растворе азотной кислоты.

Висмут по ГОСТ 10928, марки Ви0.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г висмута растворяют в 20 см^3 концентрированной азотной кислоты. Удаляют окислы азота кипячением, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б; готовят следующим образом: помещают 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют до метки водой.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г висмута.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, добавляют 15 см^3 смеси для растворения, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. При неполном растворении навески в раствор по каплям добавляют бром. По окончании растворения приливают к раствору 20 см^3 хлорной кислоты и упаривают раствор при умеренном нагревании до выделения густого белого дыма и осветления раствора. Раствор охлаждают, ополаскивают часовое стекло и стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления густого белого дыма хлорной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана небольшим количеством воды и нагревают до растворения выпавших солей. Раствор разбавляют водой до 150 см^3, добавляют 10 см^3 раствора хлорного железа и концентрированный раствор аммиака до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокисей железа и висмута. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и стакан промывают 3—5 раз горячим раствором аммиака, разбавленного 1:50. Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение гидроокисей железа и висмута, и растворяют в 20 см^3 горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Повторяют осаждение гидроокисей железа и висмута аммиаком, фильтрование и промывание осадка.

Промытый осадок на фильтре растворяют в 20 см^3 горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор собирают в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают горячей водой 5—7 раз.

При массовой доле висмута в сплаве от 0,001 % до 0,008 % раствор упаривают почти досуха. При массовой доле висмута свыше 0,008 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть 10 см^3 упаривают почти досуха. К остатку приливают 5 см^3 1 моль/дм^3 раствора азотной кислоты, ополаскивают стенки стакана 5 см^3 воды и кипятят. Добавляют 4 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, охлаждают, приливают 1 см^3 раствора фтористого натрия, 1 см^3 раствора ксиленолового оранжевого, смесь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при 540 нм относительно раствора контрольного опыта.

3.1а. Навеску бронзы массой 1 г помещают в широкий стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют в 15 см^3 смеси для растворения сначала на холоде, а затем при нагревании. При неполном растворении пробы добавляют несколько капель брома. Затем добавляют 10 см^3 хлорной кислоты и выпаривают до влажного остатка. Остаток охлаждают, раствор разбавляют водой до 50 см^3. Добавляют 5 см^3 раствора азотнокислого марганца, раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 18 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и воды до объема 90 см^3. Раствор нагревают

почти до кипения, добавляют 10 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят 2 мин. Спустя 30 мин осадок фильтруют на плотный фильтр и промывают стакан и осадок 8—10 раз горячей 1,5 моль/дм³ азотной кислотой до исчезновения синей окраски образовавшейся азотнокислой меди. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в стакан, в котором проводилось выделение, фильтр промывают 20 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, содержащей несколько капель раствора перекиси водорода, а затем водой. Далее анализ ведут, как указано в п. 3.1.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.2. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью по 50 см³ помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б висмута и упаривают почти досуха. К сухому остатку приливают 5 см³ 1 моль/дм³ азотной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.1. В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий висмута.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески бронзы, г.

4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

Массовая доля висмута, %	d, %	D, %
От 0,001 до 0,003 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,003 » 0,006 »	0,0006	0,0008
» 0,006 » 0,010 »	0,001	0,001
» 0,01 » 0,02 »	0,002	0,003

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.3, 4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА (от 0,001% до 0,02 %)

5.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами висмута, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух, после предварительного выделения висмута на двуокись марганца.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для висмута.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1, 2 моль/дм³ и 1,5 моль/дм³ растворы.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 1 моль/дм³ раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец азотнокислый по НД, раствор 20 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 6 г/дм³.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929.

Висмут по ГОСТ 10928 с массовой долей висмута не менее 99,9 %.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,25 г висмута растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 0,0005 г висмута.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ 2 моль/дм³ раствора азотной кислоты и доливают водой до метки.

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г висмута.

Раствор В; готовят следующим образом: 20 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ 2 моль/дм³ раствора азотной кислоты и доливают водой до метки.

1 см³ раствора В содержит 0,00001 г висмута.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску бронзы массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Окислы азота удаляют кипячением и раствор разбавляют водой до объема 50 см³. Добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца, раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 18 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и воды до объема 90 см³. Раствор нагревают до кипения, добавляют 10 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят в течение 2 мин. Через 30 мин осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают стакан и осадок 4—5 раз горячим 1,5 моль/дм³ раствором азотной кислоты. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, фильтр промывают 10 см³ горячего раствора серной кислоты, разбавленной 1:4, содержащего несколько капель раствора перекиси водорода, водой. А затем промытый фильтр отбрасывают, а раствор упаривают до влажных солей. После охлаждения добавляют 8 см³ 1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки 1 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

Измеряют атомную абсорбцию висмута в пламени ацетилен-воздух при длине волны 223,1 нм параллельно с градуировочными растворами.

5.3.2. *Построение градуировочного графика*

В восемь из девяти стаканов вместимостью по 250 см³ помещают 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В и 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б.

Во все стаканы добавляют воды до объема 50 см³, добавляют по 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ ведут, как указано в п. 5.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация висмута, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем конечного раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

5.1—5.4.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

5.4.4. Контроль точности результатов анализа проводится по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или сопоставлением результатов, полученных фотометрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

5.4.3, 5.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

6. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОДИДА КАЛИЯ

6.1. Сущность метода

Метод основан на образовании висмутом с иодидом калия окрашенного комплекса и измерении его оптической плотности после предварительного удаления олова в виде тетрабромида и выделении висмута соосаждением с гидроокисью железа. Для восстановления иодидного комплекса применяют тиомочевину, которая еще является и маскирующим реагентом, образуя бесцветные комплексы с железом, медью, никелем.

6.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 3:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4404, разбавленная 1:3.

Кислота хлорная.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения, свежеприготовленная: девять объемов бромистоводородной кислоты смешивают с одним объемом брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:20.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 200 г/дм^3.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 40 г/дм^3.

Калий иодистый по ГОСТ 4232, свежеприготовленный раствор 200 г/дм^3.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм^3.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор 10 г/дм^3: 1 г хлорного железа растворяют в 25 см^3 соляной кислоты (1:1) и доливают водой до 100 см^3.

Висмут по ГОСТ 10928 марки ВиО.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,1 г висмута растворяют в 20 см^3 азотной кислоты (3:2), окислы азота удаляют кипячением, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б: 20 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00002 г висмута.

6.3. Проведение анализа

6.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, добавляют 15—20 см^3 смеси для растворения, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. При неполном растворении навески в раствор по каплям добавляют бром. По окончании растворения приливают к раствору 20—30 см^3 хлорной кислоты и упаривают раствор при умеренном нагревании до выделения густого белого дыма и осветления раствора. Раствор охлаждают, ополаскивают часовое стекло и стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления густого белого дыма хлорной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана небольшим количеством воды и нагревают до растворения выпавших солей. Раствор разбавляют водой до 100—150 см^3, добавляют 10 см^3 раствора хлорного железа, 20 см^3 раствора хлористого аммония, нагревают до 70—80 °С, добавляют 1 г углекислого натрия и концентрированный аммиак до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокиси железа и висмута. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и стакан промывают 5 раз горячим раствором аммиака (1:20). Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение гидроокисей железа и висмута, и растворяют в 20 см^3 горячей соляной кислоты (1:1). Если в бронзе присутствует марганец, то при растворении осадка добавляют несколько капель перекиси водорода. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Повторяют осаждение гидроокисей железа и висмута, фильтрование, промывание, растворение осадка и промывание фильтра.

При массовой доле висмута в бронзе от 0,001 % до 0,008 % раствор упаривают почти досуха, но не пережигая. При массовой доле висмута свыше 0,008 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доливают до метки водой, перемешивают, отбирают аликвотную часть — 10 см^3 и упаривают почти досуха, но не пережигая. К остатку добавляют 2,2 см^3 серной кислоты (1:3), 10 см^3 воды, 1 см^3 раствора тиомочевины и оставляют на 1 ч. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют 1 см^3 раствора фтористого натрия, 1 см^3 раствора иодистого калия, доливают водой до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 465 нм или на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см^3, используя воду в качестве раствора сравнения. Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

6.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 25 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 см^3 стандартного раствора Б висмута, добавляют по 2,2 см^3 серной кислоты (1:3) и далее поступают, как указано в п. 6.3.1. В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий висмута.

6.4. Обработка результатов

6.4.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса висмута в пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса висмута в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески бронзы или масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

6.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

6.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

6.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

Разд. 6. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1540—79

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.11—74

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—97	4.4; 5.4.4; 6.4.4	ГОСТ 4232—74	6.2
ГОСТ 84—76	6.2	ГОСТ 4404—78	2; 6.2
ГОСТ 1953.1—79	1.1	ГОСТ 4461—77	5.2; 6.2
ГОСТ 2062—77	2; 6.2	ГОСТ 4463—76	2; 6.2
ГОСТ 3118—77	5.2; 6.2	ГОСТ 5017—74	Вводная часть
ГОСТ 3760—79	2; 6.2	ГОСТ 6344—73	6.2
ГОСТ 3773—72	6.2	ГОСТ 10928—90	2; 5.2; 6.2
ГОСТ 4109—79	2; 6.2	ГОСТ 10929—76	2; 5.2; 6.2
ГОСТ 4147—74	2; 6.2	ГОСТ 20490—75	2; 5.2
ГОСТ 4204—77	5.2	ГОСТ 25086—87	1.1; 4.4; 5.4.4; 6.4.4

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)

gost.e-ecolog.ru