ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

ГОСТ 6689.17—92

Издание официальное

БЗ 5—92/642

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.245:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

Методы определения висмута

ГОСТ 6689.17—92

Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of bismuth

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.93

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (при массовой доле висмута от 0,0005 до 0,003% и от 0,001 до 0,02%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,001 до 0,02%) методы определения висмута в никеле, никелевых и медно-никелевых сплавах по ГОСТ 492 и ГОСТ 19241.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением разд. 1 ГОСТ 6689.1.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

(при массовой доле висмута от 0,0005 до 0,003%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на выделении висмута соосаждением его с гидроокисью железа, образовании висмутом окрашенного комплекса с ксиленоловым оранжевым и измерении его оптической плотности.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1 и 1 : 2.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая по нормативно-технической документации, раствор 100 г/дм³, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 50.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 250 г/дм³.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 5 г/дм³

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 10 г/см³.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор 1 г/дм³: 1 г хлорного железа растворяют в 250 см³ соляной кислоты (1 : 1) и доливают водой до 1 дм³.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм³ в 0,1 моль/дм³ азотной кислоты.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Висмут по ГОСТ 10928, марка Ви00.

Стандартные растворы висмута

Раствор А: 0,1 г висмута растворяют в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1), окислы азота удаляют кипячением и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 100 см³ азотной кислоты (1 : 1) и доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г висмута.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Для сплавов с массовой долей кремния не более 0,1%, не содержащих хрома и вольфрама*

Навеску сплава массой 3 г при массовой доле висмута от 0,0005 до 0,001% или 2 г при массовой доле висмута от 0,001 до 0,003% помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 30—40 см³ азотной кислоты (1 : 1), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и раствор кипятят до удаления окислов азота. Раствор разбавляют водой до объема 150 см³, добавляют 10 см³ раствора хлорного железа, нагревают до 50—60°С, добавляют аммиак до полного перехода никеля и меди в растворимые аммиачные комплексы и сверх этого еще 5 см³ аммиака. Раствор с осадком выдерживают 45—50 мин при 60°С для коагуляции осадка гидроокиси железа. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и стакан промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака (1 : 50)

Осадок смывают горячей водой с фильтра и растворяют в 20 см³ горячей серной кислоты (1 : 4) (если в сплаве присутствует марганец, то при растворении осадка добавляют несколько капель перекиси водорода) в стакане, в котором проводилось

осаждение гидроокисей, фильтр промывают 5—7 раз горячей водой. Осаждение, фильтрование, промывание осадка гидроокисей и растворение повторяют. Раствор после повторного растворения выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 5 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты, стенки стакана ополаскивают 3—5 см³ воды и раствор кипятят до растворения осадка. Добавляют 4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, охлаждают, добавляют 1 см³ раствора фтористого натрия, 1 см³ раствора ксиленолового оранжевого, смесь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доливают до метки водой. Спустя 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 см или на спектрофотометре при 540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см относительно раствора котрольного опыта, проведенного через все стадии анализа.

2.3.2. *Для сплавов, содержащих хром и более 0,1% кремния*

Навеску сплава, указанную в п. 2.3.1, помещают в платиновую чашку, добавляют 30 см³ азотной кислоты (1 : 1), 2—3 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. К охлажденному раствору добавляют 10 см³ серной кислоты и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 30—40 см³ воды и растворяют при нагревании. Раствор переносят в стакан вместимостью 300 см³, добавляют воду до 100 см³, 5 см³ раствора азотнокислого серебра, 40 см³ раствора надсернокислого аммония, смесь нагревают и кипятят до полного разложения надсернокислого аммония (до полного прекращения выделения пузырьков воздуха).

Раствор охлаждают до 60—70°С, добавляют 10 см³ раствора хлорного железа и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава, указанную в п. 2.3.1, помещают в платиновую чашку, добавляют 30 см³ азотной кислоты (1 : 1), 2—3 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. К охлажденному раствору добавляют 10 см³ серной кислоты и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 30—40 см³ воды и растворяют при нагревании. Раствор переносят в стакан вместимостью 300 см³. В платиновую чашку добавляют 3—4 см³ раствора концентрированного аммиака для растворения вольфрамовой кислоты, приставшей к стенкам чашки, и полученный раствор присоединяют к основному раствору в стакане. К раствору

добавляют 10 см³ раствора хлорного железа и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.3.4. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью по 250 см³ помещают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б висмута, добавляют 30 см³ азотной кислоты (1 : 1), 10 см³ раствора хлорного железа, разбавляют водой до объема 150 см³, нагревают до 50—60°С и далее поступают, как указано в п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. 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, г.

2.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля висмута, %	Допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,001 » 0,003 »	0,0003	0,0004
» 0,003 » 0,006 »	0,0006	0,0008
» 0,006 » 0,010 »	0,001	0,001
» 0,010 » 0,020 »	0,002	0,003

2.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО) или по стандартным образцам предприятия (СОП) никеля, никелевых и медно-никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.4. Фотометрический метод применяется в случае разногласий в оценке качества никеля, никелевых и медно-никелевых сплавов.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

(при массовой доле висмута от 0,001 до 0,02 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании висмута с ксиленоловым оранжевым окрашенного комплекса и измерении его оптической плотности после предварительного выделения висмута соосаждением с двуокисью марганца из 1,5 моль/дм³ раствора азотной кислоты. Мешающее влияние железа устраняется аскорбиновой кислотой, а следов олова — фтористым натрием.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1 · 1, 1 : 8, и растворы 1,5; 1 и 0,1 моль/дм³.

Кислота хлорная.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Кислота аскорбиновая по нормативно-технической документации, раствор 100 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец азотнокислый по ГОСТ 6203, раствор 50 г/дм³.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения, свежеприготовленная: 9 частей бромистоводородной кислоты смешивают с 1 частью брома.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1 и 1 : 8.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 5 г/дм³.

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

Перекись водорода по ГОСТ 10929.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм³ в 0,1 моль/дм³ в растворе азотной кислоты.

Медь с массовой долей висмута менее 0,0005 %.

Медь азотнокислая, раствор 20 г/дм³: 2 г меди растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1 : 1), удаляют оксиды азота кипячением, раствор охлаждают и доливают водой до 100 см³.

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

Стандартные растворы висмута

Раствор А: 0,1 г висмута растворяют в 20 см³ концентрированной азотной кислоты, удаляют оксиды азота кипячением, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ концентрированной азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г висмута.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Для сплавов с массовой долей олова до 0,05%*

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1) при нагревании. Оксиды азота удаляют кипячением и раствор разбавляют водой до 50 см³. Добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца, раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 18 см³ азотной кислоты (1 : 1) и воды до объема 90 см³. 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 10 см³ горячей азотной кислотой (1 : 1), содержащей несколько капель раствора перекиси водорода, а затем водой. Промытый фильтр отбрасывают, раствор выпаривают до объема около 5 см³, а затем досуха на водяной бане.

К охлажденному остатку добавляют 1 моль/дм³ раствор азотной кислоты (см. табл. 2), ополаскивают стенки стакана 2—3 см³ воды и осторожно кипятят. Добавляют раствор аскорбиновой кислоты (см. табл. 2), нагревают и после растворения осадка охлаждают. Затем при массовой доле висмута в сплаве до 0,008% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, а при массовой доле висмута в сплаве свыше 0,008% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают до метки водой, перемешивают и отбирают аликвотную часть раствора (см. табл. 2) в мерную колбу вместимостью 25 см³.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Объем 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты, см³	Объем раствора аскорбиновой кислоты, см³	Объем аликвотной части раствора, см³
От 0,001 до 0,008 включ	3,0	4	Весь р-р
Св. 0,008 » 0,020 »	7,5	10	10

Добавляют 1 см³ раствора фтористого натрия, 1 см³ раствора ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см или на фотоэлектро-

колориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта. Массовую долю висмута вычисляют по градуировочному графику.

3.3.2. *Для сплавов с массовой долей олова свыше 0,05%*

Навеску массой 1 г помещают в широкий стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 15 см³ смеси для растворения сначала на холоде, а затем при нагревании. При неполном растворении пробы добавляют несколько капель брома.

Затем добавляют 10 см³ хлорной кислоты и выпаривают до влажного остатка. Остаток охлаждают, стенки стакана ополаскивают водой и доливают до объема 50 см³, добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести колб вместимостью 250 см³, содержащих по 10 см³ раствора меди, вводят 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б висмута Растворы разбавляют водой до 50 см³, добавляют по 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1. К охлажденному остатку добавляют 3 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты, ополаскивают стенки стакана 2—3 см³ воды и осторожно кипятят. Затем добавляют 4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, нагревают и после растворения осадка охлаждают, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и далее поступают, как указано в п. 3.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий висмута. По полученным данным строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. 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, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1.

3.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят, как указано в п 2.4.3

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

4.1. Сущность метода

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

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для висмута.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 1 моль/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец азотнокислый по ГОСТ 6203, раствор 20 г/дм³.

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

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

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

Стандартные растворы висмута

Раствор А: 0,25 г висмута растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1 : 1), раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 0,0005 г висмута.

Раствор Б: 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: 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.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску сплава массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1 : 1). Оксиды 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 (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 осажде-

ние. Фильтр промывают 10 см³ горячего раствора серной кислоты (1 : 4), содержащего несколько капель раствора перекиси водорода, а затем водой. Промытый фильтр отбрасывают, а раствор выпаривают 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.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В восемь из девяти стаканов вместимостью 250 см³ помещают 1,0; 2,5; 5,0; 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, по 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ проводят, как указано в п. 4.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. 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, см³;

m — масса навески сплава, г.

4.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1.

4.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никеля, никелевых и медно-никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных фотометрическими методами, в соответствии с ГОСТ 25086.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Н. Федоров, Ю. М. Лейбов, Б. П. Краснов, А. Н. Боганова, Л. В. Морейская, И. А. Воробьева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВНЕСЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 18.02.92 № 167

3. **ВЗАМЕН** ГОСТ 6689.17—80

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 8.315—92	2.4.3; 4.4.3
ГОСТ 492—73	Вводная часть
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 2062—77	3.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 3760—79	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 4109—79	3.2
ГОСТ 4147—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 4.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 4463—76	2.2; 3.2
ГОСТ 6203—77	3.2; 4.2
ГОСТ 6689.1—92	Разд. 1
ГОСТ 10484—78	2.2
ГОСТ 10928—90	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 10929—76	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 19241—80	Вводная часть
ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 20490—75	3.2; 4.2
ГОСТ 25086—87	Разд. 1 2.4.3; 4.4.3

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *В. С. Черная*

Сдано в наб. 29.06.92. Подп. в печ. 20.08.92. Усл. п. л. 0,75. Усл. кр.-отт. 0,75. Уч.-изд. л. 0,71. Тир. 671 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1324

gost.e-ecolog.ru