ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы анализа

Издание официальное

Москва
ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
2002

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.35'6:006.354

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Сборник «Бронзы оловянные. Методы анализа» содержит стандарты, утвержденные до 1 февраля 2002 г.

В стандарты внесены изменения, принятые до указанного срока.

Текущая информация о вновь утвержденных и пересмотренных стандартах, а также о принятых к ним изменениях публикуется в ежемесячном информационном указателе «Государственные стандарты».

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения меди

ГОСТ 1953.1—79

Tin bronze. Methods for the determination of copper

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрические электролитические методы определения меди в оловянных бронзах по ГОСТ 5017, ГОСТ 614 и ГОСТ 613.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1527—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением: за результаты анализа принимают среднеарифметическое результатов трех (двух) параллельных определений.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ОЛОВА И СВИНЦА

2.1. Сущность метода

Метод основан на выделении меди электролизом после предварительного отделения олова в виде метаоловянной кислоты и свинца в виде сернокислого и взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и последующем определении остаточной меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектрометрии или фотометрическим методом с применением купризона.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563.

Спектрометр атомно-абсорбционный.

Лампа с полым медным катодом.

Шкаф сушильный.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Лимоннокислый аммоний, раствор, готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор, готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С.

После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:4 и 1:100.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207, раствор 300 г/дм³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 300 г/дм³.

Медь по ГОСТ 859, марки М0.

Стандартный раствор меди; готовят следующим образом: 0,1 г меди растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г меди.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

2.3. Проведение анализа

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения сплава часовое стекло снимают, ополаскивают его водой и упаривают раствор до 5—10 см³. К остатку добавляют 50 см³ горячей воды, 10 см³ раствора азотнокислого аммония и выдерживают в теплом месте в течение 1 ч.

Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают на плотный фильтр с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 см³. Фильтрат с осадком промывают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100, до полного удаления меди (проба с железистосинеродистым калием).

Выделенный осадок метаоловянной кислоты используют при гравиметрическом методе определения олова по ГОСТ 1953.3.

Фильтрат упаривают до 150 см³, добавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4. В раствор погружают платиновые электроды (катод предварительно взвешивают) и проводят электролиз при силе тока 1,5—2 А и перемешивании раствора. Стакан с электролитом должен быть накрыт двумя половинками часового стекла или специальным органическим стеклом с прорезями для электродов. При анализе бронзы, содержащей свинец от 1 % до 4 %, добавляют 7 см³ серной кислоты (1:4) через 30 мин после начала электролиза. Выделившийся осадок двуокиси свинца на аноде используют при гравиметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2.

После обесцвечивания раствора стенки стакана, покрывные стекла и выступающие части электродов ополаскивают водой (15—20 см³) и продолжают электролиз еще 10—15 мин при силе тока 0,5 А.

Если на свежепогруженной части катода не выделяется осадок, электролиз считают законченным. В противном случае электролиз продолжают 10—15 мин и вновь контролируют полноту выделения меди.

По окончании электролиза, не выключая тока, вынимают электроды из электролита, ополаскивают электроды и покрывные стекла водой, собирая промывные воды в стакан с электролитом. Затем катод погружают в стакан с этиловым спиртом и высушивают при 105 °С до постоянной массы. Одна порция спирта (200 см³) может быть использована для промывки не более 20 электродов.

При анализе оловянно-свинцовистых бронз в фильтрат после отделения олова добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. К остатку после охлаждения добавляют 50 см³ воды. Нагревают до растворения солей, охлаждают и оставляют на 2 ч. Выделенный осадок сернокислого свинца отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:100. Осадок отбрасывают или используют при титриметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2.

К фильтрату добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют воду до 150 см³ и проводят электролиз, как указано выше.

2.2, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

2.4. Определение остаточной меди в электролите

Электролит после отделения меди выпаривают до объема 40 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.4.1. *Определение остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии*

2.4.1.1. Измеряют атомную абсорбцию меди в пламени ацетилен-воздух при длине волны 324,7 нм параллельно с растворами для построения градуировочного графика.

2.4.1.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной, разбавленной 1:1, и серной, разбавленной 1:1, кислот, доливают до метки водой и измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 2.4.1.1. По полученным данным строят градуировочный график.

2.4.2. *Определение остаточной меди фотометрическим методом с купризоном*

2.4.2.1. Аликвотную часть раствора — 50 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и раствор аммиака, разбавленного 1:4, до образования слабощелочной реакции, затем добавляют 2 см³ раствора аммиака, разбавленного 1:4, 10 см³ раствора купризона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают. pH полученного раствора должен быть 8,5—9,0. Через 5 мин, но не позднее 30 мин, измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или на спектрофотометре при длине волны 600 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

2.4.2.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и далее проводят анализ, как указано в п. 2.4.2.1. По полученным данным строят градуировочный график.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

2.4—2.4.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

3.1. Сущность метода

Метод основан на маскировании олова в виде растворимого фторидного комплекса, выделении меди электролизом, взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и определении остаточного содержания меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектрометрии или фотометрическим методом с применением купризона. Этот метод проще изложенного в разд. 2, но с его применением исключается возможность последующего определения олова, никеля и железа.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563.

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для меди.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борная по ГОСТ 9656, раствор 50 г/дм³.

Кислота сульфаминовая, насыщенный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1 и 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:99.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Смесь кислот для растворения I: готовят следующим образом: к 600 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 40 см³ фтористофодородной кислоты, 15 г борной кислоты и доливают водой до 1000 см³. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кислота лимонная по ГОСТ 10484.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения II; готовят следующим образом: 9 частей бромистоводородной кислоты смешивают с одной частью брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:4.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 10 г/дм³.

Мочевина по ГОСТ 6691, раствор 10 г/дм³.

Лимоннокислый аммоний, раствор; готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании: 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор; готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С. После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

Медь по ГОСТ 859 с массовой долей меди не менее 99,9 %.

Стандартные растворы меди.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,5 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, удаляют окислы азота кипячением, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г меди.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,0001 г меди.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 6—8 капель (0,4—0,5 см³) фтористоводородной кислоты, 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают покрывной крышкой из фторопласта и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании. Стенки стакана и крышку ополаскивают водой, добавляют 2 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

Электролит после отделения меди помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, в которую предварительно вносят 10 см³ раствора борной кислоты, доливают до метки водой, перемешивают и используют для определения остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии или фотометрическим методом с применением купризона, как указано в п. 2.4.

3.1—3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3.2. При массовой доле сурьмы менее 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 25 см³ смеси для растворения I и растворяют при осторожном нагревании, выдерживают раствор 1 ч при 90 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 50 см³ воды, аммиак до появления осадка, азотной кислоты, разбавленной 1:1, до растворения осадка и сверх того 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.3. При массовой доле сурьмы свыше 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и растворяют в 15 см³ смеси для растворения II при осторожном нагревании. После растворения раствор выпаривают досуха, затем еще два раза добавляют 15 см³ смеси для растворения II и раствор каждый раз выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 см³ азотной кислоты и раствор выпаривают до сиропообразного состояния. Затем добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и снова упаривают до появления белого дыма серной кислоты.

К охлажденному остатку добавляют 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и в случае появления осадка отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:99. Осадок отбрасывают, к фильтрату добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, воды до объема 100—150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.2, 3.3.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения оставшейся в электролите меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии, вычисляют по формуле

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

где V — объем раствора электролита, см³;

m_1 — масса катода, г;

m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³;
m — масса навески, г.

4.2. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения оставшейся в электролите меди фотометрическим методом, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} + \frac{m_3 \cdot V \cdot 100}{m_1 V_1},$$

где V — объем раствора электролита, см³;
V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;
m_1 — масса катода, г;
m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
m_3 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;
m — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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

Массовая доля меди, %	d, %	D, %
От 50,0 до 80,0 включ.	0,15	0,2
Св. 80,0	0,20	0,3

(Измененная редакция, Изм. № 2).

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

4.5. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.4, 4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВВЕДЕН 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 1527—79

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.1—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	4.5	ГОСТ 4207—75	2.2
ГОСТ 613—79	Вводная часть	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2
ГОСТ 614—97	Вводная часть	ГОСТ 5017—74	Вводная часть
ГОСТ 859—2001	2.2	ГОСТ 5457—75	2.2
ГОСТ 1953.2—79	2.3	ГОСТ 5841—74	3.2
ГОСТ 1953.3—79	2.3	ГОСТ 6563—75	2.2, 3.2
ГОСТ 1953.5—79	2.4.2	ГОСТ 6691—77	3.2
ГОСТ 2062—77	3.2	ГОСТ 9656—75	3.2
ГОСТ 3760—79	3.2	ГОСТ 10484—78	3.2
ГОСТ 3652—69	2.1	ГОСТ 18300—87	2.2, 3.2
ГОСТ 4109—79	3.2	ГОСТ 22867—77	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2	ГОСТ 25086—87	1.1, 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 и № 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)

gost.e-ecolog.ru