ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

ГОСТ 6689.17—92

Издание официальное

13 р. 50 к. 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

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

ГОСТ 6689.17—92

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

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

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

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

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 которую 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	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*

gost.e-ecolog.ru

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