УДК 669.45.'75 : 546.57.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

Методы определения серебра

Lead-antimony alloys. Methods for the determination of silver

ГОСТ 1293.12—83

Взамен ГОСТ 1293.12—74

ОКП 17 2532

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1983 г. № 705 срок действия установлен

с 01.01.84
до 01.01.89

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения массовой доли серебра от 0,001 до 0,1 % в свинцово-сурьмянистых сплавах.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 1293.0—83.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в смеси азотной и винной кислот, распылении растворов в воздушно-ацетиленовое пламя и измерении величины поглощения линии серебра 328,0 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки.

Воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^5$—$6 \cdot 10^5$ Па (2—6 атм), в зависимости от используемой аппаратуры.

Ацетилен в баллонах по ГОСТ 5457—75.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 3.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77.

Серебро по ГОСТ 6836—80.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. *Приготовление стандартных растворов серебра*

Раствор А: 0,1 г серебра растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты при слабом нагревании, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты и доводят до метки водой.

1 см³ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Раствор В: 10 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,01 мг серебра.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в семь из восьми мерных колб вместимостью 100 см³ вносят 1, 2, 5 и 10 см³ стандартного раствора В и 2,5 и 10 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см³ серебра. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают. Все растворы хранят в темном месте.

2.4. Проведение анализа

Навеску берут в зависимости от массовой доли серебра в сплаве. При массовой доле серебра менее 0,002% масса навески должна составлять 2 г. При массовой доле серебра равной или более 0,002% — 1 г.

Навеску сплава помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 2 г винной кислоты, 20 см³ раствора азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при слабом нагревании.

После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Анализируемый и стандартные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и измеряют величину поглощения линии серебра 328,0 нм на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Однощелевую горелку устанавливают вдоль оптической оси таким образом, чтобы поглощение измерялось над конусом реакционной зоны пламени.

Условия измерения подбирают в соответствии с применяемым прибором. Используют два способа измерения величины поглощения в зависимости от модели прибора.

На спектрофотометрах, имеющих режим работы «концентрация», работают в режиме «концентрация» и результат получают

на табло, мкг/см³, или в режиме «поглощение» методом «ограничивающих растворов», или по градуировочному графику.

На остальных спектрофотометрах работают в режиме «поглощение» с записью на самопишущем потенциометре или со снятием показаний по стрелочному или цифровому прибору.

Метод «ограничивающих растворов» заключается в получении отсчетов для анализируемого раствора и двух стандартных растворов, один из которых дает больший, а другой меньший отсчет по сравнению с отсчетом для анализируемого раствора.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Если измерение проводят на самопишущем потенциометре, то линейкой измеряют высоту пиков в миллиметрах и строят градуировочный график в координатах: C — концентрация определяемого элемента в растворе, мкг/см³; L — высота пика, мм.

При измерении величины поглощения линии определяемого элемента по стрелочному и цифровому прибору градуировочный график строят в координатах: C — концентрация определяемого элемента в растворе, мкг/см³; N — показания стрелочного или цифрового прибора.

Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m \cdot 10000},$$

где C_1 — концентрация серебра в анализируемом растворе, мкг/см³;

C_2 — концентрация серебра в растворе контрольного опыта, мкг/см³;

V — объем раствора сплава, см³;

m — масса навески сплава, г.

2.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P^1 = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля серебра, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,001 до 0,003	0,0004
Св. 0,003 » 0,006	0,0005
» 0,006 » 0,02	0,001
» 0,02 » 0,04	0,003
» 0,04 » 0,07	0,006
» 0,07 » 0,1	0,007

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на вытеснении ионов меди из ее диэтилдитиокарбаматного комплекса ионами серебра. Уменьшение интенсив-

ности окраски диэтилдитиокарбамата меди пропорционально концентрации серебра.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75 и 0,2 М раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 1 и 0,1 М раствор.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 50%-ный и 0,2 М растворы.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, 1%-ный раствор.

Метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, 1%-ный раствор.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. *Приготовление стандартных растворов серебра*

Раствор А: 0,1 г серебра растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1), выпаривают до получения влажных солей, приливают 6,9 см³ азотной кислоты, разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б: 10 см³ раствора А разбавляют 0,1 М раствором азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Раствор В: 10 см³ раствора Б разбавляют 0,1 М раствором азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,01 мг серебра.

3.3.2. *Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 4*

Смешивают 800 см³ 0,2 М раствора уксусной кислоты с 200 см³ 0,2 М раствора уксуснокислого натрия или 11,5 см³ ледяной уксусной кислоты, разбавляют в несколько раз водой, добавляют 5,44 г уксуснокислого натрия и доводят объем водой до 1000 см³.

3.3.3. *Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата меди в четыреххлористом углероде*

Запасной раствор: 40 мг сернокислой меди растворяют в 40 см³ воды, добавляют аммиак до pH 9, приливают 4,5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, переносят в делительную воронку вместимостью 150—200 см³ и экстрагируют медь четыреххлористым углеродом порциями по 20 см³ до получения бесцветного экстракта. Органические экстракты промывают в делительной воронке

дважды водой, затем переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом.

Разбавленный раствор: 30 см³ запасного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 500 см³. Оптическая плотность разбавленного раствора, измеренная против четыреххлористого углерода, должна быть 0,4—0,5.

3.3.4. Для построения градуировочного графика в семь из восьми стаканов вместимостью 50 см³ отмеривают 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4 и 2,8 см³ стандартного раствора В, что соответствует 4, 8, 12, 16, 20, 24 и 28 мкг серебра. В восьмой стакан отмеривают 2,5 см³ воды. Во всех стаканах нейтрализуют раствор по метиловому оранжевому 50%-ным раствором уксуснокислого натрия до pH 4, переводят в делительную воронку вместимостью 200 см³ и разбавляют до 100 см³ (метки на воронки наносят заранее) ацетатным буферным раствором с pH 4.

Приливают 20 см³ разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди и встряхивают воронку с раствором 2 мин. После расслаивания жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в сухую колбу вместимостью 100 см³. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 453 нм.

Раствором сравнения служит раствор, в который не вводили стандартный раствор серебра.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

Все реактивы, необходимые при определении серебра, должны быть проверены на отсутствие в них иона хлора.

3.4. Проведение анализа

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в смеси кислот, состоящей из 1 см³ раствора винной кислоты и 100 см³ раствора азотной кислоты (1 : 1). После растворения навески раствор кипятят до удаления окислов азота.

При массовой доле серебра в сплаве до 0,005% далее используют весь раствор, при большей массовой доле раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Весь раствор или его аликвотную часть 20 см³ при массовой доле серебра 0,005—0,02%, или 5 см³ при массовой доле серебра 0,02—0,1% нейтрализуют 50%-ным раствором уксуснокислого натрия по метиловому оранжевому до pH 4, переводят в делительную воронку вместимостью 200 см³ и далее поступают как указано в п. 3.3.4.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

Массу серебра находят по градуировочному графику.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 10000},$$

где m_1 — масса серебра в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — объем исходного раствора сплава, см^3;

m — масса навески сплава, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3.

3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P^1 = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Изменение № 1 ГОСТ 1293.12—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые Методы определения серебра

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.11.87 № 4206

Дата введения 01.07.88

Заменить код: ОКП 17 2532 на ОКСТУ 1709.

(Продолжение см. с. 70)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1293.12—83)

Пункт 3.1. Первый абзац дополнить словами: «Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны 436 нм на спектрофотометре или в области длин волн 430—455 нм на фотоэлектроколориметре».

Пункт 3.2. Девятый абзац. Исключить ссылку: ГОСТ 10816—64.

Пункт 3.3.4. Второй абзац. Заменить значение: 453 нм на «436 нм на спектрофотометре или в области длин волн 430—455 нм на фотоэлектроколориметре».

(ИУС № 2 1988 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 1293.12—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения серебра

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 13 от 28.05.98)

Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 2924

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главгосинспекция «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

Пункт 2.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 2.4. Первый абзац. Заменить значения: 2 г на 2,0000 г; 1 г на 1,0000 г.

Пункт 2.5.2 изложить в новой редакции:

«2.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

Массовая доля серебра, %	Предельное значение погрешности результатов анализа Δ, %	Расхождение результатов параллельных определений d, %	Расхождение результатов анализа D, %
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,0003	0,0004	0,0004
Св. 0,0020 » 0,0050 »	0,0004	0,0005	0,0005
» 0,0050 » 0,010 »	0,0009	0,0012	0,0012
» 0,010 » 0,020 »	0,002	0,002	0,002
» 0,020 » 0,050 »	0,003	0,004	0,004
» 0,050 » 0,100 »	0,005	0,006	0,006

(Продолжение см. с. 52)

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ, приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».

Пункт 3.2. Четвертый абзац. Заменить слова: «50%-ный и 0,2 М растворы» на «растворы 0,2 М и 500 г/дм³»;

пятый абзац. Заменить слова: «50%-ный раствор» на «раствор 500 г/дм³»;

восьмой абзац. Заменить слова: «1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

девятый абзац. Заменить слова: «по ГОСТ 10816—64, 1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

дополнить абзацем:

«Серебро по ГОСТ 6836—80».

Пункт 3.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 3.3.4. Первый абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.4. Первый абзац. Заменить значение и слова: 0,5 г на 0,5000 г, «окислов азота» на «оксидов азота»;

третий абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.5.2 изложить в новой редакции:

«3.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ, приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».

(ИУС № 7 2001 г.)

gost.e-ecolog.ru