

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ

Методы определения олова

ГОСТ

1652.5-77

Copper-zinc alloys.

Methods for the determination of tin

ОКСТУ 1709

Дата введения 1978-07-01

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения олова (при массовой доле олова от 0,001 до 0,7 % и от 0,005 до 0,5 %), полярографический метод определения олова (при массовой доле олова от 0,001 до 0,5 %), атомно-абсорбционный метод определения олова (при массовой доле олова от 0,005 до 3 %) и титриметрический метод определения олова (при массовой доле олова от 0,05 до 5 %) в медно-цинковых сплавах по ГОСТ 15527, ГОСТ 17711 и ГОСТ 1020.

Стандарт полностью соответствует ИСО 4751.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1652.1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА С КВЕРЦЕТИНОМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения олова с кверцетином, экстрагируемого н-бутиловым спиртом из солянокислого раствора. Мешающее влияние меди и железа устраняют прибавлением тиомочевины.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:4 и 1:10.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Смесь кислот: смешивают три части соляной кислоты и одну часть азотной кислоты.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор 10 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Спирт бутиловый нормальный по ГОСТ 6006.

Кверцетин, раствор 0,4 г/дм³ в н-бутиловом спирте.

Медь по ГОСТ 859 марки М0.

Стандартный раствор меди; готовят следующим образом: 2,5 г меди растворяют в 30 см³ соляной кислоты, добавляя по каплям перекись водорода. Избыток перекиси водорода разлагают кипячением и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,01 г меди.

Олово по ГОСТ 860 марки О1.

Стандартные растворы олова

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г олова помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 г хлористого натрия, 20 см³ концентрированной соляной кислоты, 1 см³ перекиси водорода (постепенно по каплям) и нагревают при 60—70 °С. К концу растворения температуру поднимают до 80 °С. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают соляной кислотой, разбавленной 1:10, до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г олова.

Раствор Б; готовят следующим образом: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г олова. Раствор Б готовят в день применения.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Без предварительного выделения олова соосаждением с гидрокисью железа

Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 5 г хлористого натрия, 20 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают. В процессе нагревания вводят 7–10 см³ перекиси водорода небольшими порциями до растворения навески. После полного растворения навески раствор выпаривают до 3–4 см³.

При массовой доле олова от 0,002 до 0,01 % весь полученный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 150 см³. При массовой доле олова выше 0,01 % раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора объемом 25 см³ (при массовой доле олова от 0,01 до 0,1 %), 5 см³ (при массовой доле олова от 0,1 до 0,4 %) или 2,5 см³ (при массовой доле олова от 0,4 до 0,7 %) помещают в делительную воронку вместимостью 150 см³.

При определении содержания олова в кремнистых или свинцовых сплавах, при наличии осадка, аликвотную часть отбирают из предварительно отфильтрованного раствора.

Раствор в делительной воронке нейтрализуют по каплям аммиаком до слабощелочной реакции по бумаге конго и приливают 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4. Затем прибавляют 20 см³ раствора тиомочевины и разбавляют водой до 70 см³. При использовании всей навески прибавляют 35–40 см³ раствора тиомочевины до получения бесцветного и прозрачного раствора. Затем вводят 25 см³ раствора кверцетина в н-бутиловом спирте и энергично встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний слой отбрасывают, не допуская остатка водной фазы, а органический слой переливают в сухой стакан вместимостью 50 см³, содержащий 0,2–0,5 г безводного сернокислого натрия, и через 5 мин измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см на фотоэлектроколориметре с синим или фиолетовым светофильтром при длине волны 420–450 нм или на спектрофотометре при длине волны 440 нм. Раствором сравнения служит раствор кверцетина в н-бутиловом спирте.

2.3.2. С предварительным выделением олова соосаждением с гидрокисью железа

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 10 см³ смеси кислот. После растворения сплава добавляют 2 см³ раствора хлорного железа и разбавляют водой

до объема 150 см³. Осаждают гидроокиси аммиаком, разбавленным 1:1, до перехода меди в растворимый синий комплекс. Раствор нагревают и выдерживают при 60–70 °С в течение 20–30 мин. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают горячим раствором аммиака, разбавленным 1:50. Осадок растворяют в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Фильтр промывают горячей водой. Раствор выпаривают до 10–16 см³ и при массовой доле олова от 0,002 до 0,01 % весь полученный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 150 см³, а при массовой доле олова 0,01 % раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1.

Так как основная масса меди отделена, то мешающее влияние оставшихся количеств меди и железа устраниют прибавлением 15 см³ раствора тиомочевины.

2.3.3. Построение градуировочного графика

В делительные воронки вместимостью по 150 см³ вносят по 10 см³ стандартного раствора меди, последовательно вводят 0; 1; 3; 5; 7 и 10 см³ стандартного раствора Б олова. Растворы нейтрализуют аммиаком до слабощелочной среды по бумаге конго, приливают 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1.

По найденным значениям оптических плотностей строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю олова (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m — масса олова, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески (или содержание ее в аликовтной части), г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля олова, %	<i>d</i> , %	<i>D</i> , %
От 0,0010 до 0,0025 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0025 * 0,0050 »	0,0006	0,0008
* 0,005 * 0,010 »	0,002	0,003
* 0,010 * 0,025 »	0,003	0,004
* 0,025 * 0,050 »	0,005	0,007
* 0,05 * 0,10 »	0,008	0,01
* 0,10 * 0,25 »	0,015	0,02
* 0,25 * 0,50 »	0,03	0,04
* 0,5 * 1,0 »	0,06	0,08
* 1,0 * 2,0 »	0,10	0,14
* 2,0 * 5,0 »	0,15	0,2

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (*D* — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 1).

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

2.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

2.4.4.1—2.4.4.3. (Исключены, Изм. № 4).

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

3.1. Сущность метода

Метод основан на отделении олова соосаждением с гидроокисью бериллия в аммиачном растворе, содержащем трилон Б, с последующим полярографическим определением олова на солянокислом фоне. Потенциал полуволны (пика) восстановления олова около минус 0,45 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока ППТ-1 или осциллографический

полярограф ПО-5122, или другой подходящий полярограф переменного тока со всеми принадлежностями.

Полярографическая ячейка, выполненная из стекла вместимостью 40 см³, с выносным анодом (насыщенный каломельный элемент) и ртутным капающим катодом.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, концентрированная, разбавленная 1:1 и 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Бериллий азотнокислый, 10 %-ный водный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, концентрированный и 2 %-ный раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Динатриевая соль этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,1 моль/дм³ раствор; готовят следующим образом: 37,22 г трилона Б растворяют в 1 дм³ воды.

Перекись водорода по ГОСТ 10929.

Олово марки О0 по ГОСТ 860.

Стандартные растворы олова.

Раствор А; готовят следующим образом: навеску олова массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 10—15 см³ концентрированной серной кислоты. После растворения олова и охлаждения раствора приливают 100 см³ воды и 50 см³ концентрированной соляной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг олова.

Раствор Б; готовят следующим образом: отбирают пипеткой 10 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной кислоты, разбавленной 1:3, и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг олова.

Раствор Б готовят перед применением.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

3.3. Проведение анализа

Массу навески сплава (табл. 2) помещают в стакан вместимостью 250 см³, накрывают часовым стеклом и растворяют в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 5 см³ концентрированной соляной кислоты при слабом нагревании. После растворения сплава раствор охлаждают, добавляют 5 см³ раствора азотнокислого бериллия, об-

мывают стекло и стенки стакана водой, нагревают до 70—80 °С и к горячему раствору добавляют 20 см³ раствора трилона Б. Раствор вновь нагревают до 80 °С, разбавляют водой до общего объема 150 см³ и добавляют концентрированный раствор аммиака до образования растворимого темно-синего аммиачного комплекса меди и сверх этого вводят еще 5 см³ аммиака в избыток. Раствор оставляют на горячей бане на 30—40 мин, после чего горячий раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» и промывают осадок на фильтре 5—7 раз горячим 2 %-ным раствором аммиака.

Таблица 2

Массовая доля олова, %	Масса навески, г	Полярографируемый объем раствора, см ³
От 0,001 до 0,003 включ.	1	40
Св. 0,003 » 0,01 »	1	20
» 0,01 » 0,025 »	1	10
» 0,025 » 0,05 »	0,5	5
» 0,05 » 0,1 »	0,5	2
» 0,1 » 0,5 »	0,1	5

Воронку с осадком помещают над стаканом, в котором проводили осаждение, и растворяют осадок в 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:3, добавляя несколько капель перекиси водорода при наличии в сплаве марганца.

Фильтр промывают 20 см³ горячей воды, разбавляют раствор до 150 см³ водой, добавляют 15 см³ раствора трилона Б и повторяют осаждение.

После трехкратного переосаждения осадок на фильтре растворяют в 25 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:3, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают раствор до метки тем же раствором соляной кислоты и перемешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Аликвотную часть полученного раствора (см. табл. 2) переносят в полярографическую ячейку, предварительно промытую соляной кислотой, разбавленной 1:3. Раствор в ячейке деаэрируют, пропуская азот в течение 5—7 мин, затем прекращают перемешивание и снимают катодную поляризационную кривую в интервале напряжений от минус 0,25 до минус 0,7 В. Пик восстановления олова регистрируют в области минус 0,45 В. Чувствительность регистрирующего

прибора выбирают таким образом, чтобы высота пика олова была не менее 15 мм.

Содержание олова находят методом стандартных добавок. Аликовтную часть раствора А или Б, в зависимости от содержания олова, вводят в полярографируемый раствор, пропускают азот в течение 3 мин и далее ведут анализ, как при определении олова в испытуемом растворе. Значение стандартной добавки выбирают таким образом, чтобы высота пика олова после введения добавки увеличилась в 1,5–2 раза. Объем стандартной добавки не должен превышать 0,5 см³.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю олова (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(h_1 - h) \cdot V \cdot C \cdot 100}{(h_2 - h_1) \cdot m},$$

где h — высота пика олова при полярографировании раствора контрольного опыта, мм;

h_1 — высота пика олова при полярографировании испытуемого раствора, мм;

h_2 — высота пика олова при полярографировании раствора после введения стандартной добавки, мм;

V — объем стандартной добавки, мм;

C — концентрация стандартного раствора, г/см³;

m — масса навески сплава, взятая на полярографирование, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

3.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

3.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП)

медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

3.4.4.1—3.4.4.3. (Исключены, Изм. № 4).

4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

4.1. Сущность метода

Метод основан на отделении олова от меди и цинка соосаждением с гидроокисью железа, восстановления четырехвалентного олова до двухвалентного металлическим свинцом или алюминием, или фосфорноватистокислым натрием, или кальцием и титровании двухвалентного олова раствором йода в присутствии крахмала в качестве индикатора.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Воронка с гидравлическим затвором.

Олово с массовой долей олова не менее 99,95 % или стандартный образец олова № 99-а.

Раствор олова стандартный; готовят следующим образом: 0,5 г олова (или стандартный образец) растворяют в 20 см³ концентрированной серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и добавляют до метки серной кислотой, разбавленной 1:5.

Алюминий по ГОСТ 11069, ч., марки АВ0 (стружка или тонкие пластинки).

Свинец по ГОСТ 3778, ч., марки С3 (пластины длиной 8—10 см, шириной 1,5—2,0 см и массой 25—30 г).

Натрий фосфорноватистокислый по ГОСТ 200.

Кальций фосфорноватистокислый.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:5.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3:1, свежеприготовленная.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор 20 г/дм³, в который добавлено 20 см³ аммиака на 1 дм³ раствора.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор; готовят следующим образом: 12 г хлорного железа растворяют в 30 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 1 дм³.

Ртуть однохлористая (каломель).

Натрий кислый углекислый по ГОСТ 4201, насыщенный без нагревания, раствор.

Мрамор электродный по ГОСТ 4416.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор 10 г/дм³.

Йод по ГОСТ 4159, 0,05 моль/дм³ раствор.

Углекислый газ, полученный в аппарате Киппа.

Сурьма хлористая по ГОСТ 1089, раствор 10 г/дм³.

Определение массовой концентрации раствора йода

50 см³ стандартного раствора олова переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³ добавляют 20 см³ раствора хлорного железа, 80 см³ концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой до 250 см³, добавляют 2 г алюминия, закрывая колбу воронкой с затвором, наполненным раствором кислого углекислого натрия, и далее анализ ведут, как указано в п. 4.3.1.

Для восстановления четырехвалентного олова применяют тот же восстановитель, что и при анализе проб (алюминий, свинец или фосфорноватистокислый натрий или кальций), соблюдая ту же кислотность среды и температуру охлаждения.

Массовую концентрацию раствора йода (T), выраженную в граммах олова на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,05}{V},$$

где 0,05 — масса олова, взятая для титрования, г;

V — объем раствора йода, затраченный на титрование, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Восстановление четырехвалентного олова до двухвалентного алюминием

Навеску сплава массой 2 г (при массовой доле олова от 0,7 до 2%) и массой 1 г (при массовой доле олова от 2 до 5%) помещают в стакан вместимостью 400 см³, накрывают часовым стеклом и растворяют в 20 см³ смеси кислот при осторожном нагревании. В раствор прибавляют 20 см³ раствора хлорного железа, разбавляют водой до 250 см³, нагревают до 70—80 °C и добавляют аммиак до перехода двухвалент-

ной меди в растворимый синий аммиачный комплекс. Раствор выдерживают при 70 °С до коагуляции осадка в течение 10 мин.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—7 раз горячим раствором хлористого аммония. Фильтр вынимают, раскрывают, осадок смывают горячей водой в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. Затем фильтр промывают горячей водой, после чего 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, и снова горячей водой.

Раствор доливают водой до 100 см³, добавляют 50 см³ концентрированной соляной кислоты и примерно 3 г порошка железа. Стакан накрывают часовым стеклом и восстановление проводят на водяной бане в течение 30—45 мин и считают его законченным, если большая часть железа присутствует в растворе до окончания фильтрования. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в коническую колбу вместимостью 500—1000 см³. Раствор тщательно промывают 4—5 раз соляной кислотой, разбавленной 1:19 (около 150 см³).

Переосаждение гидроокисей повторяют еще два раза. Промытый осадок раствора на фильтре в 60 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, вводя ее порциями по 20 см³. После каждой порции соляной кислоты фильтр промывают горячей водой. Фильтрат собирают в прежний стакан.

Раствор переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 60 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 250 см³. В раствор прибавляют 2 г алюминия, колбу закрывают воронкой с гидравлическим затвором, наполненным раствором кислого углекислого натрия. Необходимо постоянно следить за полнотой наполнения воронки раствором кислого углекислого натрия во избежание проникновения воздуха в колбу. Содержимое колбы нагревают и кипятят до полного растворения алюминия, затем колбу с раствором снимают с бани, добавляют в него 2—3 кусочка мрамора (около 5 г) или пропускают ток углекислого газа, полученный в аппарате Киппа, затем слегка охлаждают на воздухе, после чего в проточной воде до комнатной температуры. Охлажденную колбу с раствором освобождают от воронки с затвором, в колбу добавляют 2 г йодистого калия, 5 см³ раствора крахмала и титруют 0,05 моль/дм³ раствором йода до голубой окраски.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.3.2. Восстановление четырехвалентного олова до двухвалентного свинцом

При восстановлении четырехвалентного олова свинцом к солянокислому раствору олова, находящемуся в конической колбе вместимостью 500 см³, прибавляют 30 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 250 см³. В колбу опускают свинцовую пластину, закрывают колбу обычной воронкой и нагревают до слабого кипения, которое поддерживают в течение 60 мин. При этом объем раствора в колбе поддерживают постоянным добавлением горячей воды. Перед окончанием восстановления закрывают колбу воронкой с затвором, наполненным кислым углекислым натрием, и кипятят еще 10 мин. Далее поступают точно также, как при восстановлении алюминием. Титруют, не вынимая из раствора свинцовую пластинку. При повторном применении свинцовых пластин с них необходимо каждый раз снимать налет окислов механическим способом.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.3.3. Восстановление четырехвалентного олова до двухвалентного фосфорноватистокислым натрием или кальцием

При восстановлении четырехвалентного олова фосфорноватистокислым натрием или кальцием к солянокислому раствору олова, находящемуся в колбе вместимостью 500 см³, прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и воду до 250 см³. В раствор прибавляют 1,5 г фосфорноватистокислого натрия или кальция и 0,03 г каломели. Коническую колбу закрывают с затвором, наполненным кислым углекислым натрием, раствор кипятят до полного обесцвечивания и затем еще 5 мин. После охлаждения раствора анализ продолжают, как при восстановлении алюминием.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю олова (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора йода, выраженная в г/см³ олова;

m — масса навески сплава, г.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

4.4.4. Контроль анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.4.4.1—4.4.4.2. (Исключены, Изм. № 4).

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

5.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в азотной или в азотной и фтористоводородной кислотах, выделении олова на гидратированную двуокись марганца из среды 2 моль/дм³ азотной кислоты и на фотометрическом определении его в виде комплекса с фенилфлуороном в присутствии аскорбиновой и лимонной кислот, маскирующих железо (III) и сурьму, и измерении оптической плотности окрашенного раствора при 510 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1, 2 моль/дм³ раствор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1, 1:4 и 2,5 моль/дм³ раствор.

Кислота аскорбиновая, раствор 20 г/дм³, свежеприготовленный.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор 200 г/дм³, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец азотнокислый, раствор 50 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор 30 г/дм³.

Желатин, раствор 10 г/дм³ свежеприготовленный.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый, ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

Фенилфлуорин, раствор 0,5 г/дм³ в этиловом спирте: 0,125 г реагента растворяют при нагревании в стакане вместимостью 100 см³ в 50 см³ этилового спирта с добавлением 2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки этиловым спиртом и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

Олово металлическое по ГОСТ 860, марки О1.

Стандартные растворы олова

Раствор А: 0,1000 г олова растворяют в 10 см³ концентрированной серной кислоты, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки 2,5 моль/дм³ раствором серной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг олова.

Раствор Б: 25 см³ стандартного раствора А олова переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки 2,5 моль/дм³ серной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг олова.

5.1, 5.2. (Измененная редакция, Изм. № 4).

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Для сплавов, содержащих кремний до 0,05 %

Навеску сплава (табл. 5) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1 и растворяют при нагревании.

Таблица 5

Массовая доля олова, %	Масса навески пробы, г	Объем раствора пробы, см ³	Объем аликовтной части раствора, см ³	Объем 2,5 М серной кислоты, см ³
От 0,005 до 0,03 включ.	2	100	10	0,5
Св. 0,03 > 0,06 *	1	100	10	0,5
* 0,06 > 0,12 *	1	100	5	1,0
* 0,12 > 0,25 *	0,5	200	10	0,5
* 0,25 > 0,5 *	0,5	200	5	1,5

Раствор кипятят для удаления окислов азота и доливают водой до объема 50 см³. Добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 24 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и воды до объема 90 см³. Нагревают почти до кипения, добавляют 10 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят 2 мин. Через 30 мин осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают стакан и фильтр 8—10 раз горячей 2 моль/дм³ азотной кислотой до исчезновения синей окраски азотнокислой меди.

Осадок с развернутого фильтра смывают водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 10 см³ горячей серной кислоты, разбавленной 1:4, содержащей несколько капель перекиси водорода, а затем водой. Раствор упаривают до белого дыма серной кислоты. К охлажденному остатку при содержании олова до 0,12 % добавляют 20 см³, а при массовой доле олова свыше 0,12 % — 40 см³ 2,5 моль/дм³ серной кислоты. Раствор переливают согласно таблице в соответствующую мерную колбу, доливают до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают аликовотную часть раствора, добавляют 2,5 моль/дм³ серной кислоты согласно таблице и поочередно доливают, перемешивая после добавления каждого реагента, 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 5 см³ раствора лимонной кислоты, 1 см³ раствора желатина, 3 см³ ацетона, 2 см³ раствора фенолфлуорона доливают до метки водой и перемешивают. Через 3 ч измеряют оптическую плотность раствора при 510 нм и кювете 1 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

5.3.2. В сплавах, содержащих кремний выше 0,5 %

Навеску массой 1 г помещают в платиновую чашку, добавляют 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см³ фтористоводородной кислоты и нагревают до растворения. Затем добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до белых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, стенки чашки ополаскивают 5—7 см³ воды и вновь упаривают до паров серной кислоты. Остаток охлаждают, стенки чашки ополаскивают 20 см³ воды, нагревают раствор до растворения осадка, переливают в стакан вместимостью 250 см³, доливают водой до 50 см³, добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца, а затем поступают как указано в п. 5.3.1.

5.3.3. Построение градуировочного графика

В семь из восьми стаканов вместимостью по 50 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 и 0,07 см³ олова, а затем растворы выпаривают досуха и охлаждают. Во все стаканы добавляют по 2,5 см³ 2,5 моль/дм³ серной кислоты, нагревают раствор, добавляют по 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, охлаждают и поступают, как указано в п. 5.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий олова.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим содержаниям олова строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю олова (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot V}{V_1 \cdot m} \cdot 100,$$

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

V — объем исходного раствора пробы, см³;

V_1 — объем аликовотной части раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

5.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

5.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

5.4.2, 5.4.3. (Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

5.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО) или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

5.4.4.1—5.4.4.3. (Исключены, Изм. № 4).

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

6.1. Сущность метода

Метод основан на растворении навески в смеси азотной и соляной кислот или, если содержание олова в сплаве менее 0,2 %, на предварительном концентрировании олова соосаждением на гидратированную двуокись марганца и измерении атомной абсорбции олова в пламени ацетилен—воздух, ацетилен—закись азота или водород—воздух, используя излучение с длиной волны 286,3 или 224,6 нм.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампа безэлектродная или с полым катодом для олова.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 2:1, 1:1 и 5:100.

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

Смесь кислот: соляной, разбавленной 1:1, и азотной, разбавленной 1:1, в соотношении 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 50 г/дм³.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435, раствор 80 г/дм³.

Перекись водорода по ГОСТ 10929.

Медь металлическая по ГОСТ 859 с массовой долей олова менее 0,0005 %.

Раствор меди: 50 г меди растворяют в 350 см³ смеси кислот, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают до метки водой.

10 см³ раствора содержит 1 г меди.

Цинк по ГОСТ 3640 с массовой долей олова менее 0,0005 %.

Раствор цинка: 50 г цинка растворяют в 250 см³ смеси кислот, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают до метки водой.

10 см³ раствора содержит 1 г цинка.

Марганец по ГОСТ 6008 с массовой долей олова 0,0005 %.

Раствор марганца: 10 г марганца растворяют в 40 см³ концентрированной азотной кислоты, добавляют 250 см³ концентрированной соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доливают водой до метки.

10 см³ раствора содержит 0,1 г марганца.

Олово марки О1 по ГОСТ 860.

Стандартный раствор олова: 1 г олова в виде мелкой стружки растворяют без нагревания в 100 см³ концентрированной соляной

кислоты. Добавляют еще 50 см³ концентрированной соляной кислоты и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки соляной кислоты, разбавленной 5:100, и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг олова.

6.3. Проведение анализа

6.3.1. При массовой доле олова от 0,2 до 3 % навеску сплава массой 2 г (при массовой доле олова до 1 %) или 0,5 г (при массовой доле свыше 1 %) растворяют в стакане вместимостью 250 см³ в 20 или 10 см³ смеси кислот. После растворения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию олова в анализируемом растворе параллельно с растворами для построения градуировочного графика и контрольного опыта в пламени ацетилен—воздух или ацетилен—закись азота, используя излучение с длиной волны 286,3 нм.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

6.3.2. При массовой доле олова от 0,005 до 0,2 % навеску сплава массой, установленной в зависимости от массовой доли олова по табл. 6, помещают в высокий стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в смеси кислот в количестве, как указано в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля олова, %	Масса навески пробы, г	Объем смеси кислот, см ³
От 0,005 до 0,04 включ.	10,0	100
Св. 0,04 » 0,10 »	4,0	40
» 0,10 » 0,20 »	2,0	20

После растворения пробы раствор разбавляют водой до 200—300 см³, нейтрализуют аммиаком до возникновения неисчезающей во время перемешивания осадка, затем добавляют необходимое количество азотной кислоты, разбавленной 1:1, до его растворения (рН раствора должен быть 2—3). Если массовая доля марганца в сплаве менее 0,5 %, то в раствор добавляют 2,5 см³ раствора сернокислого марганца, нагревают до кипения, добавляют 3 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят 1 мин. Раствор оставляют стоять 30 мин, после чего осадок фильтруют на фильтр средней плотности и промывают 5 раз азотной кислотой, разбавленной 1:100.

Осадок смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, и осадок на фильтре растворяют 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 2:1, и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 5:100, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию олова, как указано в п. 6.3.1.

Измерение проводят в пламени водород—воздух (особенно при более низких концентрациях), ацетилен—воздух или ацетилен—закись азота при длине волны 286,3 или 224,6 нм.

6.3.3. Построение градуировочного графика

6.3.3.1. При массовой доле олова от 0,2 до 3 % в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеряют 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора олова, что соответствует 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ олова.

Во все колбы наливают растворы меди и цинка в соответствии с их концентрацией в анализируемом растворе пробы, прибавляют по 5 см³ смеси кислот, доливают соляной кислоты (5:100) до метки и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

6.3.3.2. При массовой доле олова от 0,005 до 0,2 % в пять из шести стаканов вместимостью 600 см³ отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора олова, что соответствует 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мг олова, в каждый стакан добавляют воду до объема 200 см³ и устанавливают pH 2—3 раствором азотной кислоты и далее поступают, как указано в п. 6.3.1.

6.3.3.3. Измеряют атомную абсорбцию олова непосредственно перед и после измерения абсорбции олова в анализируемом растворе пробы. По полученным значениям строят градуировочный график.

6.4. Обработка результатов

6.4.1. Массовую долю олова (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C_1 — концентрация олова в анализируемом растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — концентрация олова в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем мерной колбы для приготовления раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

6.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

6.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

6.4.2, 6.4.3. (Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

6.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

6.4.4.1—6.4.4.3. (Исключен, Изм. № 4).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Ф. Шевакин, М.Б. Таубкин, А.А. Немодрук, Н.В. Егиазарова (руководитель темы), И.А. Воробьева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.04.77 № 1062

3. ВЗАМЕН ГОСТ 1652.5-71

4. Стандарт полностью соответствует ИСО 4751-84

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315-91	2.4.4, 3.4.4, 4.4.4
ГОСТ 200-76	4.2
ГОСТ 435-77	6.2
ГОСТ 859-78	2.2, 6.2
ГОСТ 860-75	2.2, 3.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 1020-77	Вводная часть
ГОСТ 1089-82	4.2
ГОСТ 1652.1-77	1.1
ГОСТ 2603-79	4.2, 5.2
ГОСТ 3118-77	2.2, 3.2, 4.2, 6.2
ГОСТ 3640-79	6.2
ГОСТ 3652-69	5.2
ГОСТ 3760-79	2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 3773-72	4.2
ГОСТ 3778-77	4.2
ГОСТ 4147-74	2.2, 4.2
ГОСТ 4159-79	4.2
ГОСТ 4166-77	2.2
ГОСТ 4201-79	4.2
ГОСТ 4204-77	3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 4232-74	4.2
ГОСТ 4233-77	2.2
ГОСТ 4416-94	4.2
ГОСТ 4461-77	2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 6006-78	2.2
ГОСТ 6008-90	6.2
ГОСТ 6344-73	2.2
ГОСТ 9293-74	3.2
ГОСТ 10163-76	4.2
ГОСТ 10484-78	5.2
ГОСТ 10652-73	3.2
ГОСТ 10929-76	2.2, 3.2, 5.2, 6.2
ГОСТ 11069-74	4.2
ГОСТ 15527-70	Вводная часть
ГОСТ 17711-93	Вводная часть
ГОСТ 18300-87	5.2, 6.2
ГОСТ 20490-75	6.2
ГОСТ 25086-87	1.1, 2.4.4, 3.4.4, 4.4.4

6. Постановлением Госстандарта от 28.12.92 № 1525 снято ограничение срока действия

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в октябре 1981 г., ноябре 1987 г., октябре 1989 г. и декабре 1992 г. (ИУС 12-81, 2-88, 2-90, 3-93)