

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**МЕДЬ****Методы определения висмута**

Copper. Methods for determination of bismuth

**ГОСТ
13938.12—78**

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле от 0,00005 до 0,02 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,0003 до 0,005 %) методы определения висмута в меди всех марок в соответствии с ГОСТ 859.

Фотометрический метод основан на образовании йодистого комплекса висмута в сернокислом растворе. Висмут отделяют от мешающих элементов соосаждением с гидроксидом железа или экстракцией диэтилдитиокарбамата висмута хлороформом. Оптическую плотность раствора йодидного комплекса висмута измеряют при длинах волн 450—470 нм.

Атомно-абсорбционный метод основан на растворении пробы в азотной кислоте, отделении висмута на гидроксиде железа и последующем измерении поглощения висмута в солянокислом растворе при длине волны 223,1 нм в пламени ацетилен-воздух.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов по ГОСТ 13938.1.

Разд. 1. (Измененная редакция, Изм. № 3).

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Центрифуга.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная.

Кислота серная по ГОСТ 4204, 5 моль/дм³ раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 0,2 моль/дм³ раствор.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Железо треххлористое 6-водное по ГОСТ 4147, 1 %-ный раствор в 0,2 моль/дм³ растворе соляной кислоты.

1 см³ раствора содержит 2 мг железа.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 8 %-ный раствор.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, 20 %-ный раствор.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 2000
Переиздание с Изменениями

Кислота винная по ГОСТ 5817, 20 %-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456, 10 %-ный раствор.

Калий цианистый, 10 %-ный раствор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, двуводная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 5 %-ный раствор.

Натрий диэтилдитиокарбамат (Na-ДДТК) по ГОСТ 8864 раствор: 2 г Na-ДДТК растворяют в 100 см³ воды, в которой был предварительно растворен 1 г кислого углекислого натрия. Раствор фильтруют.

Тимолфталейн, 0,4 %-ный раствор в этиловом спирте.

Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201.

Промывной раствор: к 30 см³ раствора ди-Na-ЭДТА приливают 1000 см³ воды, 10 см³ раствора цианистого калия и 1 см³ раствора тимолфталейна. По каплям приливают раствор хлористого аммония до исчезновения синей окраски.

Натрия гипофосфит по ГОСТ 200, 30 %-ный раствор.

Спирт этиловый 96 %-ный по ГОСТ 18300.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор: 200 г йодистого калия растворяют в 300 см³ воды, прибавляют 30 см³ раствора гипофосфита натрия и доливают водой до 1000 см³.

Висмут металлический по ГОСТ 10928.

Стандартные растворы висмута:

Раствор А: 0,100 г висмута растворяют в 5 см³ азотной кислоты. Окислы азота удаляют нагреванием. Раствор охлаждают и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 65 см³ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг висмута.

Раствор Б: 50 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 5 см³ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; хранят не более 5 ч.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

Бумага индикаторная универсальная.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 1:1.

Кислота аскорбиновая, раствор 50 г/дм³ свежеприготовленный.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску меди (табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 5—10 см³ азотной кислоты и 20—40 см³ соляной кислоты под часовым стеклом.

Т а б л и ц а 1

Массовая доля висмута, %	Масса навески, г
От 0,00005 до 0,0003 включ.	10
Св. 0,0003 » 0,001 »	5,0
» 0,001 » 0,005 »	3,0—1,0
» 0,005 » 0,01 »	0,5

Раствор выпаривают примерно до 5 см³, прибавляют 100 см³ воды и 5 см³ раствора железа. Раствор нагревают до 50—60 °С и прибавляют раствор аммиака, разбавленный 1:1, в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс, и в избыток его 10 см³.

Содержимое стакана нагревают до 70—80 °С и оставляют на 20—30 мин. Осадок гидроокисей фильтруют на фильтр средней плотности и промывают на фильтре 3—4 раза горячей водой.

Осадок с фильтра смывают струей горячей воды в стакан, в котором проводили осаждение, и прибавляют 5 см³ соляной кислоты (1:1), фильтр промывают горячей водой до полного удаления железа.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.1а. Раствор выпаривают до объема 2 см³ и добавляют 10 см³ воды, 5 см³ раствора винной кислоты, 3 см³ раствора трилона Б и 0,1 см³ раствора тимолфталейна. По каплям прибавляют раствор

гидроокиси натрия до изменения окраски от оранжевой до синей. К раствору прибавляют 1 см³ раствора солянокислого гидроксилamina и 3 см³ раствора цианистого калия и после перемешивания — 3 см³ раствора хлористого аммония до pH 9—10. При другом значении pH добавляют раствор гидроокиси натрия или раствор хлористого аммония. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 50 см³ воды и 1 см³ раствора трилона Б. Затем добавляют 10 см³ хлороформа и встряхивают в течение 2 мин. Органическую фазу помещают во вторую делительную воронку. Водную фазу экстрагируют дважды: сначала 10 см³, а затем 5 см³ хлороформа, встряхивая каждый раз в течение 2 мин, добавляя перед каждой экстракцией по 1 см³ раствора Na-ДДТК. Органические фазы объединяют и промывают в течение 5 мин 15 см³ промывного раствора, к которому добавляют одну каплю раствора Na-ДДТК.

Из промытой органической фазы висмут реэкстрагируют дважды, добавляя каждый раз по 10 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и встряхивая в течение 2 мин. Объединенные солянокислые реэкстракты помещают в стакан и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 5 см³ азотной кислоты и 2 см³ хлорной кислоты и затем выпаривают досуха.

Если остаток окрашен, повторяют обработку его азотной и хлорной кислотами. Обесцвеченный остаток растворяют при нагревании в 2 см³ раствора серной кислоты. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 10 см³, прибавляют воду до 6—7 см³ и 1 см³ раствора гипофосфата натрия. Через 10 мин прибавляют 1 см³ раствора йодистого калия, раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Если раствор непрозрачный, то помещают содержимое мерной колбы в пробирку для центрифуги и центрифугируют в течение 5 с или отфильтровывают. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волн 450—470 нм. Раствором сравнения служит вода.

Параллельно проводят контрольные опыты со всеми применяемыми реактивами и растворами, но без добавления меди.

Среднюю величину оптической плотности растворов контрольных опытов вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

3.16. К раствору приливают воду до объема 50 см³. Осаждение гидроокисей водным аммиаком повторяют, как указано в п. 3.1. Полученный раствор выпаривают до 3—5 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³ и выпаривают почти досуха. К остатку добавляют 1 см³ азотной кислоты, нагревают до появления окислов азота, охлаждают, добавляют 3 см³ хлорной кислоты и выпаривают до паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 2 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривают до влажного остатка.

К остатку прибавляют 2 см³ раствора серной кислоты, 1 см³ раствора гипофосфита натрия и 1 см³ воды и нагревают до растворения. Раствор выдерживают при температуре 70—80 °С в течение 10 мин. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 10 см³, прибавляют 1 см³ раствора йодистого калия, доливают водой до метки и перемешивают. Далее поступают, как указано в п. 3.1а.

3.1а, 3.16. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

3.1в. Определение висмута допускается проводить: фильтрат, полученный по п. 3.1, нагревают до 40—50 °С и добавляют в него по каплям раствор двуххлористого олова до потемнения раствора и еще 1 см³. Добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения и оставляют на 10—15 мин при температуре 70—80 °С до коагуляции осадка. Затем осадок фильтруют на плотный фильтр, в конус которого вложена фильтробумажная масса, и промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

К фильтрату приливают 4 см³ раствора винной кислоты, 5 см³ раствора йодистого калия и 1,0—1,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, помещают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 434—450 нм в кювете с толщиной слоя 30 или 50 мм. Раствором сравнения служит вода. Массу висмута определяют по градуировочному графику.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.2. Для построения градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ раствора Б. Во все стаканы прибавляют по 5 см³ раствора соляной кислоты (1:1), 5 см³ раствора хлорного железа и доливают водой до 50—60 см³. Затем добавляют водный аммиак до получения pH 7,5—8,5 и 2 см³ в избытке. Раствор нагревают до температуры 70—80 °С и далее поступают, как указано в п. 3.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям висмута строят градуировочный график.
(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю висмута (X) вычисляют по формуле

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

где m — масса меди, г;
m₁ — масса висмута, найденная по градуировочному графику, г.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух анализов не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	анализов
От 0,00005 до 0,00010 включ.	0,00002	0,00002
Св. 0,0001 » 0,0003 »	0,0001	0,0002
» 0,0003 » 0,0010 »	0,0002	0,0003
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0004	0,0006
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0006	0,0009
» 0,005 » 0,020 »	0,002	0,005

(Измененная редакция, Изм. № 3).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

- 5.1. Аппаратура, реактивы, растворы
Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа.
Корректор фона.
Источник излучения на висмут.
Ацетилен по ГОСТ 5457.
Компрессор воздушный.
Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 1 моль/дм³ и 1:1.
Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:1.
Аммиак водный по ГОСТ 3760 и раствор 1:99.
Железо по ГОСТ 9849, раствор 15 г/дм³ в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм³.
Медь по ГОСТ 859.
Висмут по ГОСТ 10928.
Стандартные растворы висмута по разд. 2.
- 5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску меди массой 5,0 г помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 20—25 см³ раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1. Нагревают до удаления оксидов азота. Затем приливают 250 см³ воды, 5 см³ раствора железа и нагревают до температуры 60—70 °С. Добавляют аммиак в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс, и еще 5 см³. Выдерживают при температуре 70 °С до коагуляции осадка. После этого фильтруют раствор через фильтр средней плотности и промывают осадок 2—4 раза горячим раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 10 см³ горячего раствора соляной кислоты, промывают 2—3 раза горячей водой. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

При необходимости фильтрат не разбавляют до объема 25 см³, а выпаривают до 6—8 см³ и анализируют.

Измеряют оптическую плотность раствора в пламени ацетилен-воздух при длине волны 223,1 нм одновременно с раствором контрольного опыта и растворами для построения градуировочного графика.

Допускается определение в анализируемом растворе сурьмы (от 0,0005 до 0,02 %), олова (от 0,01 до 0,06 %) и свинца (от 0,0005 до 0,005 %).

5.2.2. Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью 400 см³ помещают по 5,0 г меди и поступают, как описано в п. 3.2. Затем в шесть из семи стаканов помещают 1,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25 см³ стандартного раствора Б и продолжают анализ, как описано в п. 3.2.

По полученным данным строят градуировочный график.

5.3. Обработка результатов

5.3.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески меди, г.

5.3.2. Расхождение результатов двух параллельных определений и двух анализов не должно превышать значений, приведенных в табл. 2.

5.3.3. При разногласиях в оценке массовой доли висмута применяют фотометрический метод.

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Г.П. Гиганов, Е.М. Феднева, А.А. Бляхман, Е.Д. Шувалова, А.Н. Савельева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.01.78 № 155

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13938.12—68

4. Стандарт соответствует стандарту ИСО 5959—84

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 200—76	2	ГОСТ 4461—77	2; 5.1
ГОСТ 859—78	Вводная часть; 5.1	ГОСТ 5456—79	2
ГОСТ 2062—77	2	ГОСТ 5457—75	5.1
ГОСТ 3118—77	2; 5.1	ГОСТ 5817—77	2
ГОСТ 3760—79	2; 5.1	ГОСТ 8864—71	2
ГОСТ 3773—72	2	ГОСТ 9849—86	5.1
ГОСТ 4147—74	2	ГОСТ 10652—73	2
ГОСТ 4201—79	2	ГОСТ 10928—90	2; 5.1
ГОСТ 4204—77	2	ГОСТ 13938.1—78	1
ГОСТ 4208—72	2	ГОСТ 18300—87	2
ГОСТ 4232—74	2	ГОСТ 20015—88	2
ГОСТ 4328—77	2		

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (ноябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в мае 1982 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 8—82, 8—85, 7—88)

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *М.С. Кабакова*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартмяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 02.12.99. Подписано в печать 28.12.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70.
Тираж 147 экз. С4137. Зак. 1068.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102