

ГОСТ 13047.11-81

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Издание официальное

Б3 1-99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
М о с к в а

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НИКЕЛЬ

Методы определения висмута

Nickel.
Methods for the determination of bismuth

ГОСТ
13047.11-81*

Взамен
ГОСТ 13047.11-67

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1981 г. № 5514 срок введения установлен с 01.01.82

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

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения висмута в никеле с ксиленоловым оранжевым при массовой доле его от 0,0001 до 0,003 % и с диэтилдитиокарбаматом натрия при массовой доле от 0,0002 до 0,003 %.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2245-80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13047.1-81. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГСО или методом добавок.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, отделении висмута осаждением с гидроокисью железа, образовании окрашенного комплекса висмута с ксиленоловым оранжевым в среде 0,1 М раствора азотной кислоты и измерении его оптической плотности при длине волны 530 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84 и растворы 1:1, 1 и 0,1 М.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261-77, раствор 1:1.

Железо (III) хлорное по ГОСТ 4147-74, раствор 2,5 г/дм³; 0,25 г хлорного железа растворяют в 25 см³ раствора соляной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79 и раствор 1:19.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее СССР X изд., раствор 100 г/дм³, свежеприготовленный.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76, раствор 1 г/дм³; хранят в полиэтиленовой посуде.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм³ в 0,1 М растворе азотной кислоты.

Висмут металлический по ГОСТ 10928-90.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,2000 г висмута растворяют в 50 см³ азотной кислоты. После удаления окислов

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



* Переиздание (июль 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10-86)

С. 2 ГОСТ 13047.11-81

азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 30 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,2 мг висмута.

Раствор Б: 25 см³ раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки 1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли висмута в соответствии с табл. 1, помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в растворе азотной кислоты 1:1.

Таблица 1

Массовая доля висмута, %	Масса навески никеля, г	Объем раствора азотной кислоты 1:1 для растворения, см ³
От 0,0001 до 0,0006	10	100
Св. 0,0006 » 0,0012	5	50
» 0,0012 » 0,003	2	20

После удаления окислов азота кипячением разбавляют раствор водой до 200 см³, добавляют 10 см³ раствора хлорного железа, нагревают до 70 °С и прибавляют аммиак до полного перехода никеля в растворимый аммиачный комплекс и 5 см³ в избыток. Раствор с осадком выдерживают в течение 30 мин в теплом месте.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают пять-шесть раз горячим раствором аммиака и растворяют в 15 см³ горячего раствора азотной кислоты 1:1 в стакане, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают пять-шесть раз горячей водой.

Раствор переносят в стакан вместимостью 150 см³ и осаждение повторяют.

После растворения осадка раствор выпаривают на водяной бане досуха (не пересушивать). К остатку приливают 3 см³ 1 М раствора азотной кислоты, стенки стакана ополаскивают 3—5 см³ воды и нагревают до растворения. Раствор охлаждают, добавляют 4 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают, через 5 мин приливают 1 см³ раствора фтористого натрия и 1 см³ раствора ксиленолового оранжевого, перемешивая раствор после добавления каждого реагента. Затем раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при длине волн 530 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта. Массу висмута находят по градуировочному графику.

2.3.2. Построение градуировочного графика

Шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см³ отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 и 0,06 мг висмута. Во все стаканы наливают по 10 см³ раствора хлорного железа, разбавляют водой до 150 см³ и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий висмут.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям висмута строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю висмута (Х) в процентах вычисляют по формуле

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

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

m_1 — масса навески никеля, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0001 до 0,0002	0,00006
Св. 0,0022 » 0,0004	0,00012
» 0,0004 » 0,0007	0,0002
» 0,0007 » 0,001	0,00025
» 0,001 » 0,003	0,0003

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, отделении висмута осаждением с гидроокисью железа, экстракции висмута из щелочного раствора в виде диэтилдитиокарбамата в присутствии винной кислоты, динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и цианистого калия, замещении висмута медью и последующем измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 435 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и растворы 1:1 и 1 М.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, раствор 1:1.

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78, раствор 50 г/дм³.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 100 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 100 г/дм³.

Аммиачный промывной раствор: 5 г хлористого аммония растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 10 см³ аммиака и разбавляют водой до объема 1000 см³.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 400 г/дм³.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 100 г/дм³, очищенный встряхиванием с раствором диэтилдитиокарбамата натрия и хлороформа до обесцвечивания.

Калий цианистый, раствор 200 г/дм³.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор 10 г/дм³.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88, перегнанный.

Медь (II) сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 50 г/дм³.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166—76.

Висмут металлический по ГОСТ 10928—90.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,2000 г висмута растворяют в 50 см³ азотной кислоты. После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 30 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,2 мг висмута.

Раствор Б: 25 см³ раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки 1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

Раствор В: 25 см³ раствора Б отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают 1 М раствором азотной кислоты до метки и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,001 мг висмута.

Растворы Б и В приготовляют перед применением.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты 1:1.

После удаления окислов азота кипячением разбавляют раствор водой до 200 см³, прибавляют 3 см³ раствора сернокислого железа, 5 см³ раствора надсернокислого аммония, 10 см³ раствора хлористого аммония и нагревают до 70 °С. Затем прибавляют аммиак до полного перехода никеля в аммиачный комплекс и 5 см³ в избыток. Раствор с осадком выдерживают в течение 30 мин в теплом месте.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают пять-шесть раз горячим аммиачным промывным раствором, а затем горячей водой. Потом его растворяют в 10 см³ горячего раствора соляной кислоты в стакан, в котором проводилось осаждение, и фильтр промывают горячей водой. Затем раствор разбавляют водой до 150 см³ и осаждение повторяют. После растворения осадка фильтр промывают горячей водой и раствор переносят в делительную воронку вместимостью 150 см³.

3.3.1.1. При массовой доле висмута от 0,0002 до 0,001 % к раствору в делительной воронке прибавляют 20 см³ раствора винной кислоты, 1 см³ раствора трилона Б, раствор разбавляют водой до 60 см³, прибавляют аммиак до красной окраски и 2 см³ в избыток; затем 5 см³ раствора цианистого калия, 1 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 9 см³ хлороформа и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз переносят органический слой в другую делительную воронку вместимостью 50 см³, прибавляют 5 см³ воды и встряхивают 30 с. После разделения слоев водный слой отбрасывают и к органической фазе прибавляют 10 см³ раствора сернокислой меди и встряхивают в течение 2 мин. Окрашенный хлороформный слой переносят в мерную колбу вместимостью 10 см³, доливают хлороформ до метки и перемешивают. Прибавляют 0,1 г сернокислого натрия, раствор снова перемешивают до осветления и измеряют его оптическую плотность при длине волны 435 нм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

Массу висмута находят по градуировочному графику.

П р и м е ч а н и е. При работе с цианистым калием необходимо соблюдать все правила по технике безопасности по ГОСТ 25086—87.

3.3.1.2. При массовой доле висмута свыше 0,001 % проводят анализ как указано в п. 3.3.1, но после добавления всех реагентов прибавляют 20 см³ хлороформа и встряхивают в течение 5 мин. Потом органический слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ воды и встряхивают 30 с. После разделения слоев водный слой отбрасывают и к органической фазе прибавляют 20 см³ раствора сернокислой меди и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз хлороформный слой переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают хлороформом до метки и перемешивают. Прибавляют 0,1—0,2 г сернокислого натрия, раствор снова перемешивают до осветления раствора и измеряют его оптическую плотность, как указано в п. 3.3.1.1.

3.3.2. Градуировочные графики строят в зависимости от массовой доли висмута как указано ниже:

3.3.2.1. При массовой доле висмута в пробе от 0,0002 до 0,001 % в шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см³ отбирают 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,002; 0,003; 0,005; 0,006; 0,008 и 0,010 мг висмута. Во все стаканы наливают воду до объема 150 см³, прибавляют 3 см³ раствора сернокислого железа и далее анализ проводят, как указано в пп. 3.3.1 и 3.3.1.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий висмут.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям висмута строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2.2. При массовой доле висмута свыше 0,001 % в пять из шести стаканов вместимостью по 250 см³ отбирают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,010; 0,015; 0,020; 0,025 и 0,030 мг висмута. Во все стаканы наливают воду до 150 см³, прибавляют 3 см³ раствора сернокислого железа и далее поступают, как указано в пп. 3.3.1 и 3.3.1.2.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса висмута в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса висмута в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески никеля, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ

4.1. Сущность метода

Метод основан на предварительном экстракционном извлечении йодидного комплекса висмута изоамилацетатом, образовании окрашенного соединения с кисленоловым оранжевым и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 540 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр со всеми принадлежностями.

pH-метр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84, растворы 3:2, 2 и 0,03 М (pH 1,4—1,5).

Калий йодистый по ГОСТ 4232-74, свежеприготовленный раствор 20 г/дм³.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее СССР X изд., свежеприготовленный раствор 50 г/дм³.

Кисленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм³.

Изоамиловый эфир уксусной кислоты (изоамилацетат), перегнанный.

Висмут металлический по ГОСТ 10928-90.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,1 г металлического висмута растворяют в 30 см³ азотной кислоты в стакане вместимостью 100 см³ под часовым стеклом. Раствор выпаривают до 10 см³, приливают 20 см³ воды и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, затем доводят объем до метки 1 М раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг висмута.

Раствор Б: 25 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки 1 М раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,005 мг висмута.

4.1, 4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли висмута в соответствии с табл. 3, помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в растворе азотной кислоты 1:1.

Таблица 3

Массовая доля висмута, %	Масса навески никеля, г	Объем раствора азотной кислоты 1:1 для растворения, см ³
От 0,0001 до 0,0004	5	50
Св. 0,0004 » 0,0008	3	30
» 0,0008 » 0,0016	1,5	15
» 0,0016 » 0,003	1	15

Раствор выпаривают до 5—10 см³, осторожно по стенкам стакана приливают 20 см³ воды и кипятят раствор 2—3 мин для удаления окислов азота. Охлажденный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100—150 см³, обмывают стакан водой и доливают водой до 40 см³. К раствору добавляют 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ раствора йодистого калия, перемешивают, приливают 10 см³ изоамилацетата и осторожно встрихивают воронку с раствором в течение

1 мин. После расслоения фаз водный слой переносят в другую делительную воронку вместимостью 100—150 см³, а органический слой сохраняют. К водному раствору приливают 5 см³ изоамилацетата и повторяют экстракцию, встряхивая воронку в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а органические фазы объединяют. К объединенному органическому раствору приливают смесь 20 см³ 1М раствора азотной кислоты и 0,5 см³ раствора йодистого калия и встряхивают воронку пять-шесть раз. Водную фазу отбрасывают. К органическому слою для реэкстракции приливают 15 см³ 0,03 М раствора азотной кислоты с pH 1,4—1,5, 0,2 см³ раствора ксиленолового оранжевого и встряхивают воронку с растворами 1 мин. После полного расслоения фаз водный слой переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, фильтруя его через воронку с фильтром, предварительно промытым 0,03 М раствором азотной кислоты. Органический слой отбрасывают, фильтр промывают 0,03 М раствором азотной кислоты и этим же раствором доводят объем до метки колбы. Раствор перемешивают и через 20 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 540 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду.

Из значения оптической плотности испытуемого раствора вычитают усредненное значение оптической плотности растворов контрольного опыта, который проводят через все стадии анализа параллельно с пробой. Количество висмута определяют по градуировочному графику.

4.3.2. Построение градуировочного графика

В четыре из пяти делительных воронок вместимостью по 150—200 см³ отбирают последовательно 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,020; 0,030 мг висмута. Во все воронки доливают до 40 см³ 1 М раствора азотной кислоты, приливают по 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты, по 1 см³ раствора йодистого калия и по 10 см³ изоамилацетата.

Далее проводят анализ, как указано в п. 4.3.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям висмута строят градуировочный график.

4.3.1, 4.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески никеля, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0001 до 0,0002	0,00005
Св. 0,0002 » 0,0004	0,00008
» 0,0004 » 0,0007	0,0001
» 0,0007 » 0,0015	0,0002
» 0,0015 » 0,003	0,0003

Редактор М.И. Максимова
Технический редактор Н.С. Гришанова
Корректор Н.Л. Шнайдер
Компьютерная верстка С.В. Рябовой

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 23.07.99. Подписано в печать 16.08.99. Усл.печл. 0,93. Уч.-издл. 0,80.
Тираж 132 экз. С 3510. Зак. 664.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102