

ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы анализа

Издание официальное

Москва
ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
2002

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Сборник «Бронзы оловянные. Методы анализа» содержит стандарты, утвержденные до 1 февраля 2002 г.

В стандарты внесены изменения, принятые до указанного срока.

Текущая информация о вновь утвержденных и пересмотренных стандартах, а также о принятых к ним изменениях публикуется в ежемесячном информационном указателе «Государственные стандарты».

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения меди

ГОСТ
1953.1—79

Tin bronze. Methods for the determination of copper

ОКСТУ 1709

Дата введения **01.01.81**

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрические электролитические методы определения меди в оловянных бронзах по ГОСТ 5017, ГОСТ 614 и ГОСТ 613.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1527—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением: за результаты анализа принимают среднеарифметическое результатов трех (двух) параллельных определений.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

**2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ОЛОВА И СВИНЦА****2.1. Сущность метода**

Метод основан на выделении меди электролизом после предварительного отделения олова в виде метаоловянной кислоты и свинца в виде сернокислого и взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и последующем определении остаточной меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектроскопии или фотометрическим методом с применением купризона.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563.

Спектрометр атомно-абсорбционный.

Лампа с полым медным катодом.

Шкаф сушильный.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Лимоннокислый аммоний, раствор, готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор, готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С.

С. 2 ГОСТ 1953.1—79

После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:4 и 1:100.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207, раствор 300 г/дм³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 300 г/дм³.

Медь по ГОСТ 859, марки М0.

Стандартный раствор меди; готовят следующим образом: 0,1 г меди растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г меди.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

2.3. Пр о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения сплава часовое стекло снимают, ополаскивают его водой и упаривают раствор до 5—10 см³. К остатку добавляют 50 см³ горячей воды, 10 см³ раствора азотнокислого аммония и выдерживают в теплом месте в течение 1 ч.

Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают на плотный фильтр с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 см³. Фильтрат с осадком промывают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100, до полного удаления меди (проба с железистосинеродистым калием).

Выделенный осадок метаоловянной кислоты используют при гравиметрическом методе определения олова по ГОСТ 1953.3.

Фильтрат упаривают до 150 см³, добавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4. В раствор погружают платиновые электроды (катод предварительно взвешивают) и проводят электролиз при силе тока 1,5—2 А и перемешивании раствора. Стакан с электролитом должен быть накрыт двумя половинками часового стекла или специальным органическим стеклом с прорезями для электродов. При анализе бронзы, содержащей свинец от 1 % до 4 %, добавляют 7 см³ серной кислоты (1:4) через 30 мин после начала электролиза. Выделившийся осадок двуокиси свинца на аноде используют при гравиметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2.

После обесцвечивания раствора стенки стакана, покрывные стекла и выступающие части электродов ополаскивают водой (15—20 см³) и продолжают электролиз еще 10—15 мин при силе тока 0,5 А.

Если на свежепогруженной части катода не выделяется осадок, электролиз считают законченным. В противном случае электролиз продолжают 10—15 мин и вновь контролируют полноту выделения меди.

По окончании электролиза, не выключая тока, вынимают электроды из электролита, ополаскивают электроды и покрывные стекла водой, собирая промывные воды в стакан с электролитом. Затем катод погружают в стакан с этиловым спиртом и высушивают при 105 °С до постоянной массы. Одна порция спирта (200 см³) может быть использована для промывки не более 20 электродов.

При анализе оловянно-свинцовистых бронз в фильтрат после отделения олова добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. К остатку после охлаждения добавляют 50 см³ воды. Нагревают до растворения солей, охлаждают и оставляют на 2 ч. Выделенный осадок сернокислого свинца отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:100. Осадок отбрасывают или используют при титриметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2.

К фильтрату добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют воду до 150 см³ и проводят электролиз, как указано выше.

2.2, 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.4. О п р е д е л е н и е о с т а т о ч н о й м е д и в э л е к т р о л и т е

Электролит после отделения меди выпаривают до объема 40 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.4.1. *Определение остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии*

2.4.1.1. Измеряют атомную абсорбцию меди в пламени ацетилен-воздух при длине волны 324,7 нм параллельно с растворами для построения градуировочного графика.

2.4.1.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной, разбавленной 1:1, и серной, разбавленной 1:1, кислот, доливают до метки водой и измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 2.4.1.1. По полученным данным строят градуировочный график.

2.4.2. *Определение остаточной меди фотометрическим методом с купризоном*

2.4.2.1. Аликвотную часть раствора — 50 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и раствор аммиака, разбавленного 1:4, до образования слабощелочной реакции, затем добавляют 2 см³ раствора аммиака, разбавленного 1:4, 10 см³ раствора купризона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают. рН полученного раствора должен быть 8,5—9,0. Через 5 мин, но не позднее 30 мин, измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или на спектрофотометре при длине волны 600 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

2.4.2.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и далее проводят анализ, как указано в п. 2.4.2.1. По полученным данным строят градуировочный график.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

2.4—2.4.2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

3.1. Сущность метода

Метод основан на маскировании олова в виде растворимого фторидного комплекса, выделении меди электролизом, взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и определении остаточного содержания меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектрометрии или фотометрическим методом с применением купризона. Этот метод проще изложенного в разд. 2, но с его применением исключается возможность последующего определения олова, никеля и железа.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563.

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для меди.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борная по ГОСТ 9656, раствор 50 г/дм³.

Кислота сульфаминовая, насыщенный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1 и 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:99.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Смесь кислот для растворения I; готовят следующим образом: к 600 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 40 см³ фтористоводородной кислоты, 15 г борной кислоты и доливают водой до 1000 см³. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кислота лимонная по ГОСТ 10484.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Бром по ГОСТ 4109.

Смесь для растворения II; готовят следующим образом: 9 частей бромистоводородной кислоты смешивают с одной частью брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:4.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 10 г/дм³.

Мочевина по ГОСТ 6691, раствор 10 г/дм³.

С. 4 ГОСТ 1953.1—79

Лимоннокислый аммоний, раствор; готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании: 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор; готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С. После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

Медь по ГОСТ 859 с массовой долей меди не менее 99,9 %.

Стандартные растворы меди.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,5 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, удаляют окислы азота кипячением, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г меди.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,0001 г меди.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 6—8 капель (0,4—0,5 см³) фтористоводородной кислоты, 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают покрывной крышкой из фторопласта и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании. Стенки стакана и крышку ополаскивают водой, добавляют 2 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

Электролит после отделения меди помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, в которую предварительно вносят 10 см³ раствора борной кислоты, доливают до метки водой, перемешивают и используют для определения остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии или фотометрическим методом с применением купризона, как указано в п. 2.4.

3.1—3.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. При массовой доле сурьмы менее 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 25 см³ смеси для растворения I и растворяют при осторожном нагревании, выдерживают раствор 1 ч при 90 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 50 см³ воды, аммиак до появления осадка, азотной кислоты, разбавленной 1:1, до растворения осадка и сверх того 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.3. При массовой доле сурьмы свыше 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и растворяют в 15 см³ смеси для растворения II при осторожном нагревании. После растворения раствор выпаривают досуха, затем еще два раза добавляют 15 см³ смеси для растворения II и раствор каждый раз выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 см³ азотной кислоты и раствор выпаривают до сиропообразного состояния. Затем добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и снова упаривают до появления белого дыма серной кислоты.

К охлажденному остатку добавляют 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и в случае появления осадка отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:99. Осадок отбрасывают, к фильтрату добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, воды до объема 100—150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.2, 3.3.3. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения оставшейся в электролите меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} + \frac{C \cdot V \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора электролита, см³;

m_1 — масса катода, г;

m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
 C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³;
 m — масса навески, г.

4.2. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения оставшейся в электролите меди фотометрическим методом, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} + \frac{m_3 \cdot V \cdot 100}{m_1 V_1},$$

где V — объем раствора электролита, см³;
 V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;
 m_1 — масса катода, г;
 m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
 m_3 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;
 m — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в таблице.

| Массовая доля меди, % | d , % | D , % |
|------------------------|---------|---------|
| От 50,0 до 80,0 включ. | 0,15 | 0,2 |
| Св. 80,0 | 0,20 | 0,3 |

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.4. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

4.5. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.4, 4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВВЕДЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1527—79

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.1—74

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который даны ссылки | Номер раздела, пункта, подпункта | Обозначение НТД, на который даны ссылки | Номер раздела, пункта, подпункта |
|---|----------------------------------|---|----------------------------------|
| ГОСТ 8.315—97 | 4.5 | ГОСТ 4207—75 | 2.2 |
| ГОСТ 613—79 | Вводная часть | ГОСТ 4461—77 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 614—97 | Вводная часть | ГОСТ 5017—74 | Вводная часть |
| ГОСТ 859—2001 | 2.2 | ГОСТ 5457—75 | 2.2 |
| ГОСТ 1953.2—79 | 2.3 | ГОСТ 5841—74 | 3.2 |
| ГОСТ 1953.3—79 | 2.3 | ГОСТ 6563—75 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 1953.5—79 | 2.4.2 | ГОСТ 6691—77 | 3.2 |
| ГОСТ 2062—77 | 3.2 | ГОСТ 9656—75 | 3.2 |
| ГОСТ 3760—79 | 3.2 | ГОСТ 10484—78 | 3.2 |
| ГОСТ 3652—69 | 2.1 | ГОСТ 18300—87 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 4109—79 | 3.2 | ГОСТ 22867—77 | 2.2 |
| ГОСТ 4204—77 | 2.2, 3.2 | ГОСТ 25086—87 | 1.1, 4.4. |

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1 и № 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)