

## БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

## Методы определения висмута

Tin bronze. Methods for the determination of bismuth

ГОСТ

1953.11—79\*

[СТ СЭВ 1540—79]

Взамен

ГОСТ 1953.11—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10 октября 1979 г. № 3899 срок действия установлен

с 01.01.87

до 01.01.97

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (от 0,001 до 0,02 %) и атомно-абсорбционный (от 0,001 до 0,02 %) методы определения висмута в оловянных бронзах.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1540—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 2а. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

[от 0,001 до 0,02 %]

## 2а.1. Сущность метода

Метод основан на образовании висмутом с ксиленоловым оранжевым окрашенного комплекса и измерении его оптической плотности после предварительного выделения висмута соосаждением с гидроокисью железа или с двуокисью марганца из 1,5М раствора азотной кислоты. Мешающее влияние железа устраняется аскорбиновой кислотой, а следов олова — фтористым натрием.

Разд. 2а. (Введен дополнительно, Изм. № 1).

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

\* Переиздание, июнь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным в феврале 1983 г.; Пост. № 898 от 22.02.83 (ИУС 6—83)

**2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ**

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

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

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Кислота хлорная.

Кислота аскорбиновая (витамин С) по ГОСТ 4815—76, свежеприготовленный раствор, 100 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, 1,5М раствор.

Марганец азотнокислый по ГОСТ 6203—77, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 6 г/дм<sup>3</sup>.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Медь с массовой долей висмута менее 0,0005 %.

Медь азотнокислая, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>; готовят следующим образом: 2 г меди растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, удаляют окислы азота кипячением, раствор охлаждают и доливают водой до 100 см<sup>3</sup>.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:50.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Смесь для растворения, свежеприготовленная; готовят следующим образом: девять объемов бромистоводородной кислоты смешивают с одним объемом брома.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>, готовят следующим образом: 1 г хлорного железа растворяют в 250 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и доливают водой до 1 дм<sup>3</sup>.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, раствор 5 г/дм<sup>3</sup>.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм<sup>3</sup> в 0,1 М растворе азотной кислоты.

Висмут по ГОСТ 10928—75 марки Вп0.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г висмута растворяют в 20 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Удаляют окислы азота кипячением, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б; готовят следующим образом: помещают 10 см<sup>3</sup> раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки водой.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00001 г висмута.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

**3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА**

3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 15 см<sup>3</sup> смеси для растворения, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. При не-

полном растворении навески в раствор по каплям добавляют бром. По окончании растворения приливают к раствору 20 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и упаривают раствор при умеренном нагревании до выделения густого белого дыма и осветления раствора. Раствор охлаждают, ополаскивают часовое стекло и стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления густого белого дыма хлорной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана небольшим количеством воды и нагревают до растворения выпавших солей. Раствор разбавляют водой до 150 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора хлорного железа и концентрированный раствор аммиака до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокисей железа и висмута. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и стакан промывают 3—5 раз горячим раствором аммиака, разбавленного 1:50. Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение гидроокисей железа и висмута, и растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Повторяют осаждение гидроокисей железа и висмута аммиаком, фильтрование и промывание осадка.

Промытый осадок на фильтре растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор собирают в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают горячей водой 5—7 раз.

При массовой доле висмута в сплаве от 0,001 до 0,008 % раствор упаривают почти досуха. При массовой доле висмута свыше 0,008 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть 10 см<sup>3</sup> упаривают почти досуха. К остатку приливают 5 см<sup>3</sup> 1 М раствора азотной кислоты, ополаскивают стенки стакана 5 см<sup>3</sup> воды и кипятят. Добавляют 4 мл раствора аскорбиновой кислоты, охлаждают, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора фтористого натрия, 1 см<sup>3</sup> раствора ксиленолового оранжевого, смесь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при 540 нм относительно раствора контрольного опыта.

3.1а. Навеску бронзы массой 1 г помещают в широкий стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 15 см<sup>3</sup> смеси для растворения сначала на холоде, а затем при нагревании. При неполном растворении пробы добавляют несколько капель брома. Затем добавляют 10 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и выпаривают до влажного остатка. Остаток охлаждают, раствор разбавляют водой до 50 см<sup>3</sup>. Добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого марганца, раствор нейт-

рализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 18 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и воды до объема 90 см<sup>3</sup>. Раствор нагревают почти до кипения, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия и кипятят 2 мин. Спустя 30 мин осадок фильтруют на плотный фильтр и промывают стакан и осадок 8—10 раз горячей 1,5М азотной кислотой до исчезновения синей окраски образовавшейся азотнокислой меди. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в стакан, в котором проводилось выделение, фильтр промывают 20 см<sup>3</sup> горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, содержащей несколько капель раствора перекиси водорода, а затем водой. Далее анализ ведут, как указано в п. 3.1.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.2. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью по 50 см<sup>3</sup> помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б висмута и упаривают почти до суха. К сухому остатку приливают 5 см<sup>3</sup> 1 М азотной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.1. В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий висмута.

#### 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где  $m_1$  — масса висмута, найденная по градуировочному графику, г;

$m$  — масса навески бронзы, г.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля висмута, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,001 до 0,003	0,0003
Св. 0,003 » 0,006	0,0006
» 0,006 » 0,010	0,001
» 0,01 » 0,02	0,002

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА (от 0,001 до 0,02 %)

### 5.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами висмута, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух, после предварительного выделения висмута на двуокись марганца.

### 5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для висмута.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1, 2М и 1,5М растворы.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, 1М раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Марганец азотнокислый по ГОСТ 6203—77, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 6 г/дм<sup>3</sup>.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Висмут по ГОСТ 10928—75 с массовой долей висмута не менее 99,9 %.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,25 г висмута растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0005 г висмута.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> 2М раствора азотной кислоты и доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00005 г висмута.

Раствор В; готовят следующим образом: 20 см<sup>3</sup> раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> 2М раствора азотной кислоты и доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,00001 г висмута.

### 5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску бронзы массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. Окислы азота удаляют кипячением и раствор разбавляют водой до объема 50 см<sup>3</sup>. Добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого марганца, раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси меди, добавляют 18 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и воды до объема 90 см<sup>3</sup>. Раствор нагревают до кипения, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия и кипятят в течение 2 мин. Через 30 мин осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают стакан и осадок

4—5 раз горячим 1,5М раствором азотной кислоты. Осадок с развращенного фильтра смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, фильтр промывают 10 см<sup>3</sup> горячего раствора серной кислоты, разбавленной 1:4, содержащего несколько капель раствора перекиси водорода, водой. А затем промытый фильтр отбрасывают, а раствор упаривают до влажных солей. После охлаждения добавляют 8 см<sup>3</sup> 1М раствора соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают до метки 1М раствором соляной кислоты.

Измеряют атомную абсорбцию висмута в пламени ацетилен-воздух при длине волны 223,1 нм параллельно с градуировочными растворами.

### 5.3.2. Построение градуировочного графика

В восемь из девяти стаканов вместимостью по 250 см<sup>3</sup> помещают 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В и 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б.

Во все стаканы добавляют воды до объема 50 см<sup>3</sup>, добавляют по 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого марганца и далее анализ ведут, как указано в п. 5.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

### 5.4. Обработка результатов

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

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

где C — концентрация висмута, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;

V — объем конечного раствора пробы, см<sup>3</sup>;

m — масса навески, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице (см. п. 4.2.).

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. № 1).

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

Вводная часть. Первый абзац. Заменить слово: «фотометрический» на «фотометрические»; дополнить словами «в оловянных бронзах по ГОСТ 5017—74».

По всему тексту стандарта заменить единицу: М на моль/дм<sup>3</sup>.

Пункт 1.1. Заменить слова: «по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях» на «по ГОСТ 25086—87 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1—79».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, допускаемых расхождений ( $d$  — показатель сходимости при  $n=3$ ), указанных в таблице.

Массовая доля висмута, %	$d$ , %	$D$ , %
От 0,001 до 0,003 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,003 до 0,006 »	0,0006	0,0008
> 0,006 » 0,010 »	0,001	0,001
> 0,01 » 0,02 »	0,002	0,003

Раздел 4 дополнить пунктами — 4.3, 4.4:

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

4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315—78, или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

Пункт 5.4.2 изложить в новой редакции: «5.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений ( $d$  — показатель сходимости при  $n=3$ ), указанных в таблице».

Раздел 5 дополнить пунктами — 5.4.3, 5.4.4:

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

5.4.4. Контроль точности результатов анализа проводится по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315—78, или сопоставлением результатов, полученных фотометрическим методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

Стандарт дополнить разделом — 6:

## «6. Фотометрический метод определения висмута с применением иодида калия

### 6.1. Сущность метода

Метод основан на образовании висмутом с иодидом калия окрашенного комплекса и измерении его оптической плотности после предварительного удаления слова в виде тетрабромидов и выделения висмута с осаждением с гидроксидом железа. Для восстановления иодидного комплекса применяют тиомочевину, которая еще является и маскирующим реагентом, образуя бесцветные комплексы с железом, медью, никелем.

(Продолжение см. с. 84)

## 6.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 3:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4404—78, разбавленная 1:3.

Кислота хлорная.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Смесь для растворения, свежеприготовленная: девять объемов бромистоводородной кислоты смешивают с одним объемом брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:20.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76 раствор 40 г/дм<sup>3</sup>.

Калий иодистый по ГОСТ 4232—74, свежеприготовленный раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>: 1 г хлорного железа растворяют в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и доливают водой до 100 см<sup>3</sup>.

Висмут по ГОСТ 10928—75 марки ВиО.

Стандартные растворы висмута

Раствор А: 0,1 г висмута растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (3:2), окислы азота удаляют кипячением, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0001 г висмута.

Раствор Б: 20 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00002 г висмута.

## 6.3. Проведение анализа

6.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 15—20 см<sup>3</sup> смеси для растворения, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. При неполном растворении навески в раствор по каплям добавляют бром. По окончании растворения приливают к раствору 20—30 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и упаривают раствор при умеренном нагревании до выделения густого белого дыма и осветления раствора. Раствор охлаждают, ополаскивают часовое стекло и стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления густого белого дыма хлорной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана небольшим количеством воды и нагревают до растворения выпавших солей. Раствор разбавляют водой до 100—150 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора хлорного железа, 20 см<sup>3</sup> раствора хлористого аммония, нагревают до 70—80 °С, добавляют 1 г углекислого натрия и концентрированный аммиак до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокиси железа и висмута. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и стакан промывают 5 раз горячим раствором аммиака (1:20). Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение гидроокисей железа и висмута, и растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты (1:1). Если в бронзе присутствует марганец, то при растворении осадка добавляют несколько капель перекиси водорода. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Повторяют осаждение гидроокисей железа и висмута, фильтрование, промывание, растворение осадка и промывание фильтра.

При массовой доле висмута в бронзе от 0,001 до 0,008 % раствор упаривают почти досуха, но не пережигая. При массовой доле висмута свыше 0,008 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой, перемешивают, отбирают аликвотную часть — 10 см<sup>3</sup> и упаривают почти досуха, но не пережигая. К остатку добавляют 2,2 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:3), 10 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> раствора тиомочевины и оставляют на 1 ч. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора фтористого натрия, 1 см<sup>3</sup> раствора иодистого калия, доливают водой до метки и перемешивают. Че-

(Продолжение см. с. 85)



рез 5 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 465 нм или на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см<sup>3</sup>, используя воду в качестве раствора сравнения. Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

6.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 25 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б висмута, добавляют по 2,2 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:3) и далее поступают, как указано в п. 6.3.1. В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий висмута.

6.4. Обработка результатов

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

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

где  $m_1$  — масса висмута в пробе, найденная по градуировочному графику, г;

(Продолжение см. с. 86)

---

$m_2$  — масса висмута в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, г;

$m$  — масса навески бронзы или масса навески, соответствующая аликвотной части раствора г.

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

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

6.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным ГОСТ 8.315—78, или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

(ИУС № 11 1990 г.)

---