ГОСТ 13047.11—81

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 669.24:546.87.06.006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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/дм^3: 0,25 г хлорного железа растворяют в 25 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 в мерной колбе вместимостью 100 см^3 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/дм^3, свежеприготовленный.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, раствор 1 г/дм^3; хранят в полиэтиленовой посуде.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм^3 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 см^3 азотной кислоты. После удаления окислов

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

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

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999

азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 30 см^3 азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,2 мг висмута.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки 1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

1 см^3 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 см^3 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 см^3, добавляют 10 см^3 раствора хлорного железа, нагревают до 70 °С и прибавляют аммиак до полного перехода никеля в растворимый аммиачный комплекс и 5 см^3 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 см^3 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 см^3 и осаждение повторяют.

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

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

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

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 250 см^3 отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см^3 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 см^3 раствора хлорного железа, разбавляют водой до 150 см^3 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 (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.

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/дм^3.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 100 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 100 г/дм^3.

Аммиачный промывной раствор: 5 г хлористого аммония растворяют в 100 см^3 воды, прибавляют 10 см^3 аммиака и разбавляют водой до объема 1000 см^3.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 400 г/дм^3.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 100 г/дм^3, очищенный встряхиванием с раствором диэтилдитиокарбамата натрия и хлороформа до обесцвечивания.

Калий цианистый, раствор 200 г/дм^3.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор 10 г/дм^3.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88, перегнанный.

Медь (II) сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 50 г/дм^3.

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 см^3 азотной кислоты. После удаления окислов азота кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 30 см^3 азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,2 мг висмута.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки 1 М раствором азотной кислоты и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

Раствор В: 25 см^3 раствора Б отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают 1 М раствором азотной кислоты до метки и перемешивают.

1 см^3 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 см^3 и растворяют в 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1.

После удаления окислов азота кипячением разбавляют раствор водой до 200 см^3, прибавляют 3 см^3 раствора сернокислого железа, 5 см^3 раствора надсернокислого аммония, 10 см^3 раствора хлористого аммония и нагревают до 70 °С. Затем прибавляют аммиак до полного перехода никеля в аммиачный комплекс и 5 см^3 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 см^3 горячего раствора соляной кислоты в стакан, в котором проводилось осаждение, и фильтр промывают горячей водой. Затем раствор разбавляют водой до 150 см^3 и осаждение повторяют. После растворения осадка фильтр промывают горячей водой и раствор переносят в делительную воронку вместимостью 150 см^3.

3.3.1.1. При массовой доле висмута от 0,0002 до 0,001 % к раствору в делительной воронке прибавляют 20 см^3 раствора винной кислоты, 1 см^3 раствора трилона Б, раствор разбавляют водой до 60 см^3, прибавляют аммиак до красной окраски и 2 см^3 в избыток; затем 5 см^3 раствора цианистого калия, 1 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 9 см^3 хлороформа и встряхивают в течение 5 мин. После расслоения фаз переносят органический слой в другую делительную воронку вместимостью 50 см^3, прибавляют 5 см^3 воды и встряхивают 30 с. После разделения слоев водный слой отбрасывают и к органической фазе прибавляют 10 см^3 раствора сернокислой меди и встряхивают в течение 2 мин. Окрашенный хлороформный слой переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3, 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.

Примечание. 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 реактивов прибавляют 20 см^3 хлороформа и встряхивают в течение 5 мин. Потом органический слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, прибавляют 10 см^3 воды и встряхивают 30 с. После разделения слоев водный слой отбрасывают и к органической фазе прибавляют 20 см^3 раствора сернокислой меди и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз хлороформный слой переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, 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 см^3 отбирают 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 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 см^3, прибавляют 3 см^3 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 см^3 отбирают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см^3 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 см^3, прибавляют 3 см^3 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 ксиленоловым 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/дм^3.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее СССР X изд., свежеприготовленный раствор 50 г/дм^3.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм^3.

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 см^3 азотной кислоты в стакане вместимостью 100 см^3 под часовым стеклом. Раствор выпаривают до 10 см^3, приливают 20 см^3 воды и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, затем доводят объем до метки 1 М раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг висмута.

Раствор Б: 25 см^3 стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят объем до метки 1 М раствором азотной кислоты и тщательно перемешивают.

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

1 мин. После расслоения фаз водный слой переносят в другую делительную воронку вместимостью 100—150 см^3, а органический слой сохраняют. К водному раствору приливают 5 см^3 изоамилацетата и повторяют экстракцию, встряхивая воронку в течение 1 мин. Водный слой отбрасывают, а органические фазы объединяют. К объединенному органическому раствору приливают смесь 20 см^3 1М раствора азотной кислоты и 0,5 см^3 раствора йодистого калия и встряхивают воронку пять-шесть раз. Водную фазу отбрасывают. К органическому слою для реэкстракции приливают 15 см^3 0,03 М раствора азотной кислоты с pH 1,4—1,5, 0,2 см^3 раствора ксиленолового оранжевого и встряхивают воронку с растворами 1 мин. После полного расслоения фаз водный слой переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, 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 см^3 отбирают последовательно 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,020; 0,030 мг висмута. Во все воронки доливают до 40 см^3 1 М раствора азотной кислоты, приливают по 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, по 1 см^3 раствора йодистого калия и по 10 см^3 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.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 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