

СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬЯНИСТЫЕ

Методы определения серебра

Lead-antimony alloys. Methods for the determination of silver

ГОСТ
1293.12-83Взамен
ГОСТ 1293.12-74

ОКП 17 2532

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1983 г. № 705 срок действия установлен

с 01.01.84
до 01.01.89

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения массовой доли серебра от 0,001 до 0,1% в свинцово-сурьмянистых сплавах.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 1293.0-83.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в смеси азотной и винной кислот, распылении растворов в воздушно-ацетиленовое пламя и измерении величины поглощения линии серебра 328,0 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки.

Воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Па (2—6 атм), в зависимости от используемой аппаратуры.

Ацетилен в баллонах по ГОСТ 5457-75.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77 и разбавленная 1:3.

Кислота винная по ГОСТ 5817-77.

Серебро по ГОСТ 6836-80.



2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Приготовление стандартных растворов серебра

Раствор А: 0,1 г серебра растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты при слабом нагревании, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты и доводят до метки водой.

1 см³ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Раствор В: 10 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,01 мг серебра.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в семь из восьми мерных колб вместимостью 100 см³ вносят 1, 2, 5 и 10 см³ стандартного раствора В и 2,5 и 10 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см³ серебра. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают. Все растворы хранят в темном месте.

2.4. Проведение анализа

Навеску берут в зависимости от массовой доли серебра в сплаве. При массовой доле серебра менее 0,002% масса навески должна составлять 2 г. При массовой доле серебра равной или более 0,002% — 1 г.

Навеску сплава помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 2 г винной кислоты, 20 см³ раствора азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при слабом нагревании.

После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Анализируемый и стандартные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и измеряют величину поглощения линии серебра 328,0 нм на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Однощелевую горелку устанавливают вдоль оптической оси таким образом, чтобы поглощение измерялось над конусом реакционной зоны пламени.

Условия измерения подбирают в соответствии с применяемым прибором. Используют два способа измерения величины поглощения в зависимости от модели прибора.

На спектрофотометрах, имеющих режим работы «концентрация», работают в режиме «концентрация» и результат получают

на табло, мкг/см^3 , или в режиме «поглощение» методом «ограничивающих растворов», или по градуировочному графику.

На остальных спектрофотометрах работают в режиме «поглощение» с записью на самопишущем потенциометре или со снятием показаний по стрелочному или цифровому прибору.

Метод «ограничивающих растворов» заключается в получении отсчетов для анализируемого раствора и двух стандартных растворов, один из которых дает больший, а другой меньший отсчет по сравнению с отсчетом для анализируемого раствора.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Если измерение проводят на самопишущем потенциометре, то линейкой измеряют высоту пиков в миллиметрах и строят градуировочный график в координатах: C — концентрация определяемого элемента в растворе, мкг/см^3 ; L — высота пика, мм.

При измерении величины поглощения линии определяемого элемента по стрелочному и цифровому прибору градуировочный график строят в координатах: C — концентрация определяемого элемента в растворе, мкг/см^3 ; N — показания стрелочного или цифрового прибора.

Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m \cdot 10000},$$

где C_1 — концентрация серебра в анализируемом растворе, мкг/см^3 ;
 C_2 — концентрация серебра в растворе контрольного опыта, мкг/см^3 ;

V — объем раствора сплава, см^3 ;

m — масса навески сплава, г.

2.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P^1=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

| Массовая доля серебра, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|--------------------------|---------------------------------------|
| От 0,001 до 0,003 | 0,0004 |
| Св. 0,003 > 0,006 | 0,0005 |
| > 0,006 > 0,02 | 0,001 |
| > 0,02 > 0,04 | 0,003 |
| > 0,04 > 0,07 | 0,006 |
| > 0,07 > 0,1 | 0,007 |

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на вытеснении ионов меди из ее диэтилдитиокарбаматного комплекса ионами серебра. Уменьшение интенсив-

ности окраски диэтилдитиокарбамата меди пропорционально концентрации серебра.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75 и 0,2 М раствор.

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

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 50%-ный и 0,2 М растворы.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, 1%-ный раствор.

Метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, 1%-ный раствор.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78.

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление стандартных растворов серебра

Раствор А: 0,1 г серебра растворяют в 10 см³ раствора азотной кислоты (1:1), выпаривают до получения влажных солей, приливают 6,9 см³ азотной кислоты, разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг серебра.

Раствор Б: 10 см³ раствора А разбавляют 0,1 М раствором азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг серебра.

Раствор В: 10 см³ раствора Б разбавляют 0,1 М раствором азотной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,01 мг серебра.

3.3.2. Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 4

Смешивают 800 см³ 0,2 М раствора уксусной кислоты с 200 см³ 0,2 М раствора уксуснокислого натрия или 11,5 см³ ледяной уксусной кислоты, разбавляют в несколько раз водой, добавляют 5,44 г уксуснокислого натрия и доводят объем водой до 1000 см³.

3.3.3. Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата меди в четыреххлористом углероде

Запасной раствор: 40 мг сернокислой меди растворяют в 40 см³ воды, добавляют аммиак до pH 9, приливают 4,5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, переносят в делительную воронку вместимостью 150—200 см³ и экстрагируют медь четыреххлористым углеродом порциями по 20 см³ до получения бесцветного экстракта. Органические экстракты промывают в делительной воронке

дважды водой, затем переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом.

Разбавленный раствор: 30 см³ запасного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 500 см³. Оптическая плотность разбавленного раствора, измеренная против четыреххлористого углерода, должна быть 0,4—0,5.

3.3.4. Для построения градуировочного графика в семь из восьми стаканов вместимостью 50 см³ отмеривают 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 2,4 и 2,8 см³ стандартного раствора В, что соответствует 4, 8, 12, 16, 20, 24 и 28 мкг серебра. В восьмой стакан отмеривают 2,5 см³ воды. Во всех стаканах нейтрализуют раствор по метиловому оранжевому 50%-ным раствором уксуснокислого натрия до pH 4, переводят в делительную воронку вместимостью 200 см³ и разбавляют до 100 см³ (метки на воронки наносят заранее) ацетатным буферным раствором с pH 4.

Приливают 20 см³ разбавленного раствора диэтилдитиокарбамата меди и встряхивают воронку с раствором 2 мин. После расщепления жидкостей сливают слой четыреххлористого углерода в сухую колбу вместимостью 100 см³. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 453 нм.

Раствором сравнения служит раствор, в который не вводили стандартный раствор серебра.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

Все реактивы, необходимые при определении серебра, должны быть проверены на отсутствие в них иона хлора.

3.4. Проведение анализа

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в смеси кислот, состоящей из 1 см³ раствора винной кислоты и 100 см³ раствора азотной кислоты (1:1). После растворения навески раствор кипятят до удаления окислов азота.

При массовой доле серебра в сплаве до 0,005% далее используют весь раствор, при большей массовой доле раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Весь раствор или его аликвотную часть 20 см³ при массовой доле серебра 0,005—0,02%, или 5 см³ при массовой доле серебра 0,02—0,1% нейтрализуют 50%-ным раствором уксуснокислого натрия по метиловому оранжевому до pH 4, переводят в делительную воронку вместимостью 200 см³ и далее поступают как указано в п. 3.3.4.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

Массу серебра находят по градуировочному графику.

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V_2 \cdot 10000},$$

где m_1 — масса серебра в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — объем исходного раствора сплава, см³;

m — масса навески сплава, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см³.

3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P^1=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Изменение № 1 ГОСТ 1293.12—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения серебра

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.11.87 № 4206

Дата введения 01.07.88

Заменить код: ОКП 17 2532 на ОКСТУ 1709.

(Продолжение см. с. 70)

Пункт 3.1. Первый абзац дополнить словами: «Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны 436 нм на спектрофотометре или в области длин волн 430—455 нм на фотоэлектроколориметре».

Пункт 3.2. Девятый абзац. Исключить ссылку: ГОСТ 10816—64.

Пункт 3.3.4. Второй абзац. Заменить значение: 453 нм на «436 нм на спектрофотометре или в области длин волн 430—455 нм на фотоэлектроколориметре».

(ИУС № 2 1988 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 1293.12—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения серебра

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 13 от 28.05.98)

Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 2924

За принятие изменения проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|----------------------------|---|
| Азербайджанская Республика | Азгосстандарт |
| Республика Армения | Армгосстандарт |
| Республика Беларусь | Госстандарт Республики Беларусь |
| Республика Казахстан | Госстандарт Республики Казахстан |
| Кыргызская Республика | Кыргызстандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Республика Таджикистан | Таджикгосстандарт |
| Туркменистан | Главгосинспекция «Туркменстандартлары» |
| Республика Узбекистан | Узгосстандарт |
| Украина | Госстандарт Украины |

Пункт 2.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 2.4. Первый абзац. Заменить значения: 2 г на 2,0000 г; 1 г на 1,0000 г.

Пункт 2.5.2 изложить в новой редакции:

«2.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

| Массовая доля серебра, % | Предельное значение погрешности результатов анализа Δ , % | Расхождение результатов параллельных определений d , % | Расхождение результатов анализа D , % |
|----------------------------|--|--|---|
| От 0,0010 до 0,0020 включ. | 0,0003 | 0,0004 | 0,0004 |
| Св. 0,0020 » 0,0050 » | 0,0004 | 0,0005 | 0,0005 |
| » 0,0050 » 0,010 » | 0,0009 | 0,0012 | 0,0012 |
| » 0,010 » 0,020 » | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| » 0,020 » 0,050 » | 0,003 | 0,004 | 0,004 |
| » 0,050 » 0,100 » | 0,005 | 0,006 | 0,006 |

(Продолжение см. с. 52)

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ , приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».

Пункт 3.2. Четвертый абзац. Заменить слова: «50%-ный и 0,2 М растворы» на «растворы 0,2 М и 500 г/дм³»;

пятый абзац. Заменить слова: «50%-ный раствор» на «раствор 500 г/дм³»;

восьмой абзац. Заменить слова: «1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

девятый абзац. Заменить слова: «по ГОСТ 10816—64, 1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

дополнить абзацем:

«Серебро по ГОСТ 6836—80».

Пункт 3.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 3.3.4. Первый абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.4. Первый абзац. Заменить значение и слова: 0,5 г на 0,5000 г, «окислов азота» на «оксидов азота»;

третий абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.5.2 изложить в новой редакции:

«3.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ , приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».

(ИУС № 7 2001 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 1293.12—83 Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения серебра

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 13 от 28.05.98)

Зарегистрировано Техническим секретариатом МГС № 2924

За принятие изменения проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|----------------------------|---|
| Азербайджанская Республика | Азгосстандарт |
| Республика Армения | Армгосстандарт |
| Республика Беларусь | Госстандарт Республики Беларусь |
| Республика Казахстан | Госстандарт Республики Казахстан |
| Кыргызская Республика | Кыргызстандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Республика Таджикистан | Таджикгосстандарт |
| Туркменистан | Главгосинспекция «Туркменстандартлары» |
| Республика Узбекистан | Узгосстандарт |
| Украина | Госстандарт Украины |

Пункт 2.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 2.4. Первый абзац. Заменить значения: 2 г на 2,0000 г; 1 г на 1,0000 г.

Пункт 2.5.2 изложить в новой редакции:

«2.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

| Массовая доля серебра, % | Предельное значение погрешности результатов анализа Δ , % | Расхождение результатов параллельных определений d , % | Расхождение результатов анализа D , % |
|----------------------------|--|--|---|
| От 0,0010 до 0,0020 включ. | 0,0003 | 0,0004 | 0,0004 |
| Св. 0,0020 » 0,0050 » | 0,0004 | 0,0005 | 0,0005 |
| » 0,0050 » 0,010 » | 0,0009 | 0,0012 | 0,0012 |
| » 0,010 » 0,020 » | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| » 0,020 » 0,050 » | 0,003 | 0,004 | 0,004 |
| » 0,050 » 0,100 » | 0,005 | 0,006 | 0,006 |

(Продолжение см. с. 52)

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ , приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».

Пункт 3.2. Четвертый абзац. Заменить слова: «50%-ный и 0,2 М растворы» на «растворы 0,2 М и 500 г/дм³»;

пятый абзац. Заменить слова: «50%-ный раствор» на «раствор 500 г/дм³»;

восьмой абзац. Заменить слова: «1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

девятый абзац. Заменить слова: «по ГОСТ 10816—64, 1%-ный раствор» на «раствор 10 г/дм³»;

дополнить абзацем:

«Серебро по ГОСТ 6836—80».

Пункт 3.3.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1 г на 0,1000 г.

Пункт 3.3.4. Первый абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.4. Первый абзац. Заменить значение и слова: 0,5 г на 0,5000 г, «окислов азота» на «оксидов азота»;

третий абзац. Заменить слова: «50%-ным раствором уксуснокислого натрия» на «раствором уксуснокислого натрия 500 г/дм³».

Пункт 3.5.2 изложить в новой редакции:

«3.5.2. Расхождение результатов параллельных определений d (разность наибольшего и наименьшего результатов параллельных определений) и расхождение результатов анализа D (разность большего и меньшего результатов анализа) при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений абсолютных допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

Контроль точности анализа осуществляется с помощью стандартных образцов или другими методами, предусмотренными ГОСТ 1293.0—83.

Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предельных значений Δ , приведенных в таблице, при выполнении следующих условий: расхождение результатов параллельных определений не превышает допускаемых, результаты контроля точности положительные».