ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

ГОСТ 6689.1—92

Издание официальное

БЗ 5—92/626

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.245:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

Методы определения меди

Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of copper

ГОСТ 6689.1—92

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.93

Настоящий стандарт устанавливает электрогравиметрический метод определения меди (при массовой доле меди свыше 25%), экстракционно-фотометрический, фотометрический, полярографический и атомно-абсорбционный методы определения меди (при массовой доле меди от 0,005 до 0,6%) в никелевых и медно-никелевых сплавах по ГОСТ 492 и ГОСТ 19241.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех (двух) параллельных определений.

2. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

2.1. Сущность метода

Метод основан на кислотном растворении пробы, выделении меди электролизом на платиновом катоде при силе тока 1,5—2,5 А и определении остаточной меди в электролите атомно-абсорбционным методом при длине волны 324,7 нм в пламени ацетилен — воздух или фотометрическим методом с купризоном при длине волны 600 нм или с пикрамин-эпсилоном при 550 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Электролизная установка постоянного тока.

Платиновые электроды по ГОСТ 6563.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для меди.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1, 1 : 4, 1 : 99 и 1 моль/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая, раствор 10 г/дм³.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 4.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Карбамид по ГОСТ 6691, раствор 10 г/дм³.

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

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор: 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 дней.

Пикрамин-эпсилон, раствор 1 г/дм³.

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

Стандартные растворы меди

Раствор А: 0,5 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1), удаляют оксиды 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: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г меди.

Раствор В: 10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,00001 г меди.

Никель по ГОСТ 849.

Стандартный раствор никеля: 0,5 г никеля помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (1 : 1), накрывают часовым стеклом или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После растворения и охлаждения стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до начала выде-

ления белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,01 г никеля.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Для сплавов, содержащих не более 0,05% свинца и 0,1% кремния*

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ добавляют 15 см³ азотной кислоты, накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После растворения сплава стекло или пластинку, стенки стакана ополаскивают водой и раствор кипятят для удаления оксидов азота. Затем раствор разбавляют водой до 150 см³ и добавляют 7 см³ серной кислоты (1 : 4).

В раствор погружают платиновый анод и предварительно взвешенный платиновый катод и проводят электролиз при силе тока 1,5—2,5 А, перемешивая раствор.

Стакан с электролитом должен быть закрыт двумя половинками стеклянной или пластиковой пластинки с отверстиями для введения в раствор электродов и мешалки.

При массовой доле в сплаве свыше 1% железа и марганца во время электролиза необходимо добавлять небольшими порциями (по 1—1,5 см³) раствор сернокислого гидразина или мочевины.

После обесцвечивания раствора стенки стакана, стекла или пластинки и выступающие части электродов ополаскивают водой и продолжают электролиз еще 10—15 мин при силе тока 0,5 А.

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

По окончании электролиза, не выключая тока, электроды ополаскивают водой, собирая промывные воды в стакан с электролитом. Выключают ток, катод с осадком погружают в стакан с 200 см³ этилового спирта и высушивают при 105°С до постоянной массы. Одна порция спирта может быть использована для промывки не более 20 электродов.

Электролит может быть использован для определения других элементов, например железа фотометрическим методом и никеля гравиметрическим методом.

2.3.2. *Для свинцовистого нейзильбера*

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После растворения сплава часовое стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и раствор кипя-

тят для удаления оксидов азота. Затем раствор разбавляют водой до 150 см³, погружают в него предварительно взвешенные платиновые электроды и проводят электролиз при силе тока 1,5—2,5 А и перемешивании раствора.

Через 30 мин в раствор добавляют 7 см³ серной кислоты (1 : 4) и далее электролиз проводят, как указано в п. 2.3.1.

Анод с выделившимся осадком двуокиси свинца ополаскивают водой и высушивают при температуре 160—170°С до постоянной массы и рассчитывают массовую долю свинца по ГОСТ 6689.20.

2.3.3. *Для сплавов, содержащих свыше 0,1% кремния*

Навеску сплава массой 1 г помещают в платиновую чашку, добавляют 15 см³ азотной кислоты, 1—2 см³ фтористоводородной кислоты, накрывают крышкой из платины или фторопласта и растворяют при нагревании. После растворения сплава стенки чашки и крышку ополаскивают водой, добавляют 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают и растворяют в воде при нагревании. Раствор переносят в стакан вместимостью 300 см³, разбавляют водой до 150 см³, прибавляют 5 см³ прокипяченной азотной кислоты и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.1.

2.4. Определение остаточной меди в электролите

Электролит после отделения меди выпаривают до объема 80 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают и используют при определении меди по пп. 2.4.1. и 2.4.2.

2.4.1. *Определение меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии*

2.4.1.1. Измеряют атомную абсорбцию меди в пламени ацетилен — воздух при длине волны 324,7 нм параллельно с градуировочными растворами.

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 Б меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты (1 : 1) и серной (1 : 1) кислоты, добавляют 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 меди фотометрическим методом с купризоном*

2.4.2.1. Аликвотную часть раствора 20 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и раствор аммиака (1 : 4) до слабощелочной реакции, затем добавляют 2 см³ аммиака (1 : 4), 10 см³ раствора купризона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают. pH полученного раствора должен быть 8,5—9,0. Через 5 мин,

но не позднее чем через 30 мин, измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 3 см или на спектрофотометре при 600 нм в кювете с толщиной поглощающего свет 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 Б меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты (1 : 1), по 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и далее проводят анализ, как указано в п. 2.4.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди. По полученным данным строят градуировочный график.

2.4.3. *Определение меди фотометрическим методом с пикрамин-эпсилоном*

Электролит после отделения меди выпаривают до объема 40—50 см³, после охлаждения добавляют 2 см³ серной кислоты (1 : 1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.4.3.1. Аликвотную часть раствора 1 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 4 см³ серной кислоты (1 моль/дм³), 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 2 см³ раствора пикрамин-эпсилона, доливают до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 550 нм или на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 2 см.

Раствором сравнения служит раствор той же пробы, только перед добавлением пикрамин-эпсилона вводят 2 см³ раствора тиомочевины.

2.4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора В меди. Во все колбы добавляют по 3 см³ стандартного раствора никеля, по 2 см³ серной кислоты (1 моль/дм³), по 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее анализ проводят, как указано в п. 2.4.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

По полученным данным строят градуировочный график.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Массовую долю меди (X) в процентах в случае определения остаточной меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектрометрии вычисляют по формуле

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

где m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
m_1 — масса катода, г;
m — масса навески, г;
C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³.
V — объем раствора электролита, см³.

2.5.2. Массовую долю меди (X) в процентах в случае определения остаточной меди в электролите фотометрическим методом вычисляют по формуле

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

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

2.5.3. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 25,0 до 80,0 включ.	0,15	0,2
Св. 80,0	0,20	0,3

2.5.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315 в соответствии с ГОСТ 25086.

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

3.1. Сущность метода

Метод основан на замещении ионами меди ионов свинца в его диэтилдитиокарбаминатном комплексе, растворенном в хлороформе, и измерении оптической плотности полученного экстракта диэтилдитиокарбамината меди.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 3:2; 1:2; 1:1 и 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм^3.

Натрий сернокислый по ГОСТ 4166.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845, раствор 100 г/см^3.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027.

Метиловый оранжевый, раствор 1 г/см^3.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864.

Диэтилдитиокарбамат свинца, раствор в хлороформе: 0,1 г диэтилдитиокарбамата свинца растворяют в 100—200 см^3 хлороформа и разбавляют хлороформом до 1 дм^3 или 0,1 г уксуснокислого свинца растворяют в 20 см^3 воды, добавляют 5 см^3 раствора виннокислого калия-натрия и по каплям вводят раствор гидроокиси натрия до исчезновения мути. Растворяют 0,125 г диэтилдитиокарбамата натрия в 40 см^3 воды и добавляют к первому раствору. Полученный раствор вместе с осадком помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 200—250 см^3 хлороформа и экстрагируют 2 мин. Экстракцию повторяют. Хлороформные экстракты объединяют, фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку из темного стекла с притертой пробкой и разбавляют хлороформом до 1 дм^3.

Медь марки М0 по ГОСТ 859.

Стандартные растворы меди

Раствор А: 0,1 г меди растворяют в 20 см^3 азотной кислоты (1:1), кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г меди.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г меди.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Для сплавов, содержащих менее 0,1% кремния и не содержащих хрома и вольфрама*

Навеску сплава 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (3:2), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и раствор кипятят до удаления оксидов азота. При массовой доле меди не менее 0,02% для анализа используют весь раствор, а при содержании меди свыше 0,02% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки водой.

Аликвотную часть или весь раствор (табл. 2) помещают в делительную воронку вместимостью 150 см³, разбавляют водой до 25 см³, добавляют 5 см³ раствора винной кислоты, нейтрализуют раствором аммиака до щелочной среды по метиловому оранжевому, прибавляют 2—3 капли серной кислоты (1:3) и разбавляют раствор до 50 см³ водой.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,005 до 0,02 включ.	Весь раствор
Св. 0,02 до 0,1 »	20
» 0,1 » 0,2 »	10
» 0,2 » 0,4 »	5
» 0,4 » 0,6 »	2,5

Добавляют 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и экстрагируют 3 мин. После разделения слоев хлороформный слой, окрашенный в желтый цвет, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³.

Медь из водного слоя экстрагируют еще два раза по 2 мин, приливая каждый раз по 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе, и объединяют окрашенные органические слои в мерной колбе. Экстракты в мерной колбе доливают до метки хлороформом и обезвоживают, добавляя 0,2 г безводного сернокислого натрия или фильтруя через сухой бумажный фильтр.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 2 см или на спектрофотометре при 436 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют хлороформ. Через все стадии анализа проводят контрольный опыт на содержание меди в применяемых реактивах и вносят соответствующую поправку.

3.3.2. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (3:2), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и раствор упаривают до сиролообразного состояния. К остатку добавляют 25—30 см³ горячей воды, нагревают до 60—70°С и осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на плотный фильтр, тщательно промывают стакан и осадок азотной кислотой (1:100). Осадок выбрасывают. При массовой доле меди менее 0,02% фильтрат упаривают до объема 20 см³, а при массовой доле меди свыше 0,02% — переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. *Для сплавов, содержащих свыше 0,1% кремния и хрома*

Навеску сплава 0,5 г помещают в платиновую чашку, добавляют 15 см³ азотной кислоты (3:2), 3 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После охлаждения добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.4. *Построение градуировочного графика*

В делительные воронки вместимостью 150 см³ помещают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б меди, разбавляют водой до 25 см³, добавляют по 5 см³ винной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю меди (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 0,005 до 0,01 включ.	0,001	0,001
Св. 0,01 до 0,02 »	0,003	0,004
» 0,02 » 0,05 включ.	0,005	0,007
» 0,05 » 0,10 »	0,008	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,015	0,02
» 0,2 » 0,4 »	0,02	0,03
» 0,4 » 0,6 »	0,03	0,04

3.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО) или по стандартным образцам предприятия (СОП) никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

4.1. Сущность метода

Метод основан на полярографическом определении меди без отделения от основных компонентов сплава по волне восстановления меди (II) на ртутном капающем электроде в солянокислом растворе.

4.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Полярограф переменного тока ППТ-1 и ячейка, выполненная из стекла объемом 30—40 см^3 с выносным электродом сравнения (насыщенный каломельный электрод) и ртутным капающим электродом. При отсутствии прибора ППТ-1 допускается применение полярографов других марок.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 8.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1 и 1%-ный раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Ртуть марки Р0 по ГОСТ 4658, не содержащая влаги и очищенная от окисных пленок.

30—50 см^3 ртути переносят из баллона в стакан и медленно фильтруют через двойной сухой фильтр средней плотности, для чего в нижней части фильтра делают иглой маленькое отверстие. Отфильтрованную ртуть немедленно помещают в напорную емкость ртутного капающего электрода и хранят в плотно закрытой напорной емкости.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.

Медь марки М0 или М1 по ГОСТ 859.

Стандартные растворы меди

Раствор А: 0,2 г меди растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1 : 1), удаляют кипячением оксиды азота, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доливают до метки водой.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г меди.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки водой.

1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г меди.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. *Для сплавов, содержащих менее 0,1% кремния и не содержащих хрома и вольфрама*

Навеску сплава (табл. 4) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (1 : 1), накрывают стакан часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании.

Таблица 4

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Аликвотная часть раствора, взятая на полярографирование, см³
От 0,005 до 0,01 включ.	1	20
Св. 0,01 до 0,1 »	0,15	20
» 0,1 » 0,3 »	0,25	5
» 0,3 » 0,6 »	0,1	5

После растворения сплава стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и упаривают раствор до 2—3 см³. После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты (1 : 8), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки соляной кислотой (1 : 8).

4.3.2. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава (см. табл. 4) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании.

После растворения сплава раствор упаривают до сиропообразного состояния, разбавляют водой до 150 см³, нагревают до 60—70°С и фильтруют через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим 1%-ным раствором азотной кислоты. Осадок отбрасывают. Полученный раствор упаривают до 2—3 см³ и далее поступают, как указано в п. 4.3.1.

4.3.3. *Для сплавов, содержащих хром и более 0,1% кремния*

Навеску сплава (см. табл. 4) помещают в платиновую чашку, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1 : 1), 5 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, добавляют 5 см³ серной кислоты и упаривают до белого дыма серной кислоты.

Остаток растворяют в 20 см³ соляной кислоты (1 : 8) и далее поступают, как указано в п. 4.3.1.

Во всех случаях через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

4.3.4. Из колбы вместимостью 100 см³ помещают в полярографическую ячейку аликвотную часть раствора (см. табл. 4), продувают током азота 4—6 мин и полярографируют при изменении потенциала от минус 0,10 до минус 0,5 В, регистрируя ток восстановления меди при потенциале от минус 0,25 до минус 0,35 В.

В случаях, если аликвотная часть раствора составляет 5 см³, в полярографическую ячейку помещают предварительно 15 см³ соляной кислоты (1 : 8).

Высота регистрируемой волны или пика должна быть не менее 10 мм при выбранной чувствительности полярографа.

4.3.5. *Определение меди методом добавок*

Аликвотную часть раствора меди Б (от 0,1 до 0,3 см³) добавляют в ячейку и далее поступают, как указано в п. 4.3.4.

Величина добавки выбирается таким образом, чтобы высота волны (пика) меди увеличивалась приблизительно в 2—3 раза по сравнению с высотой волны (пика) до введения добавки.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю меди в сплаве (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(h_1 - h_x) \cdot V \cdot C \cdot 100}{(h_2 - h_1) \cdot m},$$

где h_1 — высота волны (пика) меди для анализируемого раствора, мм;

h_x — высота волны (пика) меди для контрольного опыта, мм;

V — объем стандартной добавки, см³;

C — концентрация стандартного раствора меди, г/см³;

h_2 — высота волны (пика) меди для анализируемого раствора с добавкой, мм;

m — навеска сплава, взятая на полярографирование, г.

4.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D

(показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

4.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО) или по стандартным образцам предприятия (СОП) никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

5.1. Сущность метода

Метод основан на образовании ионами меди при pH 1,0—1,5 комплексного соединения с пикрамин-эпсилоном и измерении оптической плотности полученного раствора.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 3:2, 1:1 и 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и раствор 1 моль/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор 10 г/дм³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344 раствор 100 г/дм³.

Пикрамин-эпсилон ч.д.а., раствор 1 г/дм³.

Никель марки Н0 по ГОСТ 849.

Стандартный раствор никеля (см. приготовление в п. 2.2).

Медь марки М0 по ГОСТ 859.

Стандартные растворы меди

Раствор А: 0,1 г меди растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1:1), кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г меди.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г меди.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. *Для сплавов, содержащих менее 0,1% кремния и не содержащих хрома и вольфрама*

Навеску сплава (табл. 5) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После охлаждения стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 5 см³ серной кислоты

Таблица 5

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Аликвотная часть раствора, см³	Количество 1 моль/дм³ H_2SO_4, см³
От 0,005 до 0,02 включ.	0,5	4	1
Св. 0,02 до 0,1 »	0,5	3	2
» 0,1 » 0,4 »	0,25	2	3
» 0,4 » 0,6 »	0,25	1	4

(1 : 1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть полученного раствора (табл. 5) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 1 моль/дм³ раствора серной кислоты (табл. 5), 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 2 см³ раствора пикрамин-эпсилона, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при 550 нм или на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром в кювете 2 или 5 см в зависимости от массовой доли меди в сплаве. Раствором сравнения служит раствор той же пробы, в которую вводят 2 см³ раствора тиомочевины перед добавлением пикрамин-эпсилона.

5.3.2. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава (см. табл. 5) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты (3 : 2), накрывают часовым стеклом или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и раствор упаривают до сиропообразного состояния. К остатку добавляют 25—30 см³ горячей воды, нагревают до 60—70°С и осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на плотный фильтр, тщательно промывают стакан и осадок азотной кислотой (1 : 100). Осадок отбрасывают. Фильтрат упаривают до 40—50 см³, по охлаждении добавляют 5 см³ серной кислоты (1 : 1), упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 5.3.1.

5.3.3. *Для сплавов, содержащих свыше 0,1% кремния и хрома*

Навеску сплава (см. табл. 5) помещают в платиновую чашку, добавляют 15 см³ азотной кислоты (3 : 2), 3 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После охлаждения

добавляют 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и раствор упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения к остатку добавляют 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и далее анализ ведут, как указано в п. 5.3.1.

5.3.4. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью по 50 см³ помещают по 3 см³ стандартного раствора никеля, добавляют 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 см³ стандартного раствора Б меди (при массовой доле меди от 0,005 до 0,02%) или 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б меди (при массовой доле меди от 0,02 до 0,6%). Затем добавляют по 2 см³ серной кислоты (1 моль/дм³) и далее анализ ведут, как указано в п. 5.3.1.

Оптическую плотность растворов измеряют в кювете 5 см (при массовой доле меди от 0,005 до 0,02%) или 2 см (при массовой доле меди от 0,02 до 0,6%).

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди. По полученным данным строят градуировочный график.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю меди (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

5.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

5.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315 или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

6.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами меди, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для меди.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1.

Медь по ГОСТ 859.

Раствор меди: 0,1 г меди растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г меди.

Никель по ГОСТ 849.

Раствор никеля: 10 г никеля растворяют при нагревании в 80 см³ азотной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора содержит 0,1 г никеля.

6.3. Проведение анализа

Навеску сплава массой 1 г берут для определения массовых долей меди 0,005—0,1 % и массой 0,1 г для определения массовых долей меди 0,1—0,6 %.

6.3.1. *Для сплавов, не содержащих кремния, хрома, вольфрама и титана*

Навеску сплава растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

Измеряют атомную абсорбцию меди в пламени ацетилен-воздух при длине волны 324,7 нм параллельно с градуировочными растворами.

6.3.2. *Для сплавов, содержащих кремний, титан и хром*

Навеску сплава помещают в платиновую чашку и растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1) и 2 см³ фтористоводородной кислоты. Затем добавляют 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и упаривают до появления белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают и остаток растворяют в 50 см³ воды при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки. Измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 6.3.1.

6.3.3. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты (1 : 1), затем добавляют 30 см³ горячей воды и выпавший осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на плотный фильтр и промывают горячей азотной кислотой (1 : 100). Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки. Измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 6.3.1.

6.3.4. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора меди, что соответствует 0,05; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг меди. Во все колбы приливают по 10 см³ азотной кислоты (1 : 1). При массовой доле меди менее 0,1% добавляют по 10 см³ раствора никеля и доливают до метки водой. Измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 6.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

6.4. Обработка результатов

6.4.1. Массовую долю меди (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

6.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

6.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН МИНИСТЕРСТВОМ МЕТАЛЛУРГИИ СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В. Н. Федоров, Б. П. Краснов, Ю. М. Лейбов, А. Н. Боганова, В. М. Абалакина, Л. В. Морейская, О. К. Клейменова, И. А. Воробьева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 18.02.92 № 167

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 6689.1—80**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 8.315—91	2.5.4; 3.4.3; 4.4.3, 5.4.3; 6.4.3
ГОСТ 492—73	Вводная часть
ГОСТ 849—70	2.2; 5.2; 6.2
ГОСТ 859—78	2.2; 3.2; 4.2; 5.2; 6.2
ГОСТ 1027—67	3.2
ГОСТ 3118—77	3.2; 4.2
ГОСТ 3652—69	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2; 3.2
ГОСТ 4166—76	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2; 4.2; 5.2; 6.2
ГОСТ 4328—77	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2; 5.2; 6.2
ГОСТ 4658—73	4.2
ГОСТ 5817—77	3.2
ГОСТ 5841—74	2.2
ГОСТ 5845—79	3.2
ГОСТ 6344—73	2.2; 5.2
ГОСТ 6563—75	2.2
ГОСТ 6689.20—92	2.3.2
ГОСТ 6691—77	2.2
ГОСТ 8864—71	3.2
ГОСТ 9293—74	4.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2; 4.2; 5.2; 6.2; 3.2
ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 19241—80	Вводная часть
ГОСТ 20015—88	3.2
ГОСТ 25086—87	Разд. 1; 2.5.4; 3.4.3; 4.4.3; 5.4.3; 6.4.3

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *М. С. Кабашова*

Сдано в наб. 26.06.92. Подп. в печ. 14.08.92. Усл. п. л. 1,25. Усл. кр.-отт. 1,25. Уч.-изд. л. 1,18. Тир. 805 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1310

gost.e-ecolog.ru