ГОСТ 13938.9—78

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.3:546.57.06:006.354

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения серебра

ГОСТ 13938.9—78

Copper.
Methods for determination of silver

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения серебра в меди (при массовой доле серебра от 0,001 до 0,004 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 13938.1.

Разд. 1. (Измененная редакция, Изм. № 3).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании многокомпонентного окрашенного соединения серебро-бромпирогалловый красный-ортофенантролин-желатин*. Измеряют оптическую плотность при длине волны 635 нм.

Серебро от меди и мешающих примесей отделяют в виде бромида серебра совместно с бромидом таллия (I).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 2 н. раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 1 н. раствор.

Аммоний азотнокислый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:5.

Бромпирогалловый красный (БПК); 0,0002 М раствор: 0,115 г БПК растворяют в 1 дм^3 воды.

Ортофенантролин, 0,02 М раствор: 3,96 г растворяют в 1 дм^3 воды.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 200 г/дм^3.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,1 М раствор: 37,22 г соли растворяют в 1 дм^3 воды.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор 2,5 г/дм^3; свежеприготовленный.

Калий бромистый по ГОСТ 4160, раствор 5 г/дм^3.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 5644.

Таллий сернокислый (I), раствор 10 г/дм^3.

Бумага индикаторная, универсальная.

Раствор для промывания; готовят следующим образом: 20 см^3 раствора бромистого калия и 50 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают и доливают водой до 400 см^3.

*В данном случае желатин является не стабилизатором, а входит в состав соединения.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 2000
Переиздание с Изменениями

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1574 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 50 мкг серебра.

Раствор В; готовят следующим образом: 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 5 мкг серебра.

Все растворы серебра необходимо хранить в темном месте.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1. После окончания бурной реакции раствор нагревают до полного растворения меди. Раствор охлаждают, прибавляют 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если раствор окрашен в желтый цвет (органика), к содержимому в колбе добавляют азотнокислый аммоний (на кончике шпателя) и нагревают до обесцвечивания раствора. Содержимое колбы охлаждают, стенки колбы обмывают 5—7 см^3 воды и нагревание продолжают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют два раза. Объем остатка серной кислоты должен быть около 2 см^3. Содержимое колбы охлаждают, прибавляют 10 см^3 воды и нагревают до кипения. Раствор охлаждают, нерастворимый осадок фильтруют на фильтр средней плотности, помещают фильтрат в стакан вместимостью 50 см^3, фильтр промывают водой, небольшими порциями. Объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 20 см^3.

К раствору приливают 5 см^3 раствора сернокислого таллия и при перемешивании — 5 см^3 раствора бромистого калия. Содержимое стакана в течение 30 мин периодически перемешивают, а затем оставляют на 3 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают шесть раз промывной жидкостью порциями по 5 см^3. Осадок смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, добавляют 2 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления паров серной кислоты; добавляют 1—2 капли азотной кислоты (для разрушения бромида и удаления брома) и продолжают нагревать до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки 5—7 см^3 воды и раствор упаривают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют дважды, а затем раствор упаривают до небольшого объема (до 1—2 капель серной кислоты). Содержимое стакана охлаждают, прибавляют 10 см^3 воды, 0,1 г сернистокислого натрия и кипятят 1 мин. Раствор охлаждают, добавляют 2 см^3 раствора трилона Б, раствор аммиака, разбавленный 1:5, величина pH раствора должна быть 4 (pH раствора проверяют по индикаторной бумаге). Затем добавляют 2 см^3 раствора уксуснокислого аммония (величина pH раствора при этом должна быть около 6), 2 см^3 раствора фенантролина, 1 см^3 раствора желатина, 2 см^3 раствора бромпирогаллового красного. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 635 нм в кювете с оптимальной толщиной слоя.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, проведенный через все стадии анализа, начиная с осаждения, и содержащий все реагенты за исключением серебра. Массу серебра устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 2.3.2.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В стакан вместимостью 50 см^3 помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см^3 стандартного раствора В, что соответствует 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг серебра, прибавляют 2 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и проводят все операции, как указано в п. 2.3, включая стадию осаждения после стадии осаждения.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

3.1. Метод основан на растворении пробы в азотной кислоте с добавлением соляной кислоты или нитрата ртути и измерении поглощения линии серебра при введении солянокислого или азотнокислого растворов в пламя ацетилен-воздух.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий лампу с серебряным полым катодом, горелки для пламени: ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и распылительную систему.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Пропан-бутан по ГОСТ 20448.

Компрессор воздушный.

Вода бидистиллированная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и раствор 0,1 моль/дм^3.

Кислота азотная, ос.ч., (без хлора) по ГОСТ 11125.

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520, раствор 25 г/дм^3 в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм^3.

Медь, стандартные образцы для спектрального анализа № 308 и № 309 по Госреестру № 217, содержащие $25{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $18{,}6 \cdot 10^{-4}$ % серебра, соответственно. Можно применять электролитную медь с установленным содержанием серебра.

Раствор меди 100 г/дм^3: 10,0 г стандартного образца № 308 или № 309 растворяют при нагревании в 70 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают для удаления основной массы кислоты. Затем прибавляют 10 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см^3 соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

10 см^3 раствора меди содержит: 25,5 мкг серебра при использовании стандартного образца меди № 308 и 18,6 мкг серебра при использовании стандартного образца № 309.

Серебро по ГОСТ 6836.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 5 см^3 азотной кислоты особой чистоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 25 см^3 раствора азотной кислоты (2:1), добавляют 5 см^3 раствора нитрата ртути и нагревают до удаления оксидов азота. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

1 см^3 раствора содержит 0,1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более 5 ч.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 5 см^3 раствора нитрата ртути и 10 см^3 раствора азотной кислоты (1:1), разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,01 мг серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску меди массой 1,0 г растворяют при нагревании в 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают до влажных солей. Затем прибавляют 10 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см^3 соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки и перемешивают. Полученный раствор меди распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию в пламени при длине волны 328,1 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт со всеми применяемыми реактивами. Величину оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Массу серебра в растворе устанавливают по градуировочному графику.

Допускается для определения массовой доли серебра использовать метод добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.3.1а. Навеску меди массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см^3 раствора нитрата ртути. Нагревают до растворения навески. Раствор затем охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Измеряют поглощение линии серебра в пламени ацетилен-воздух при длине волны 328,1 нм, одновременно с растворами контрольного опыта и для построения градуировочного графика.

Допускается одновременное определение в анализируемом растворе цинка (от 0,0005 до 0,006 %), никеля (от 0,1 до 0,5 %), свинца (от 0,005 до 0,06 %) и железа (от 0,01 до 0,06 %).

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 см^{3}помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см^3 стандартного раствора серебра Б, по 10 см^3 азотнокислой меди, по 16 см^{3}соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Допускается приготовление растворов следующим образом. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и по 2 см^3 раствора нитрата ртути. Затем в колбы приливают последовательно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора Б, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Полученные растворы содержат 19, 29, 39, 49 и 59 мкг серебра при использовании раствора меди, приготовленного из стандартного образца № 309, или 26, 36, 46, 56 и 66 мкг серебра при использовании раствора меди, приготовленного из стандартного образца № 308.

Далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.

Приготовленные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серебра (X) в процентах при фотометрическом и атомно-абсорбционном определении вычисляют по формуле

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

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

m — масса навески меди, г.

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух анализов не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Массовая доля серебра	Абсолютное допускаемое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	анализов
От 0,0010 до 0,0025 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,0025 » 0,0050 »	0,0005	0,0007

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.3. При разногласиях в оценке массовой доли серебра применяют атомно-абсорбционный метод.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Г.П. Гиганов, Е.М. Феднева, А.А. Бляхман, Е.Д. Шувалова, А.Н. Савельева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.01.78 № 155

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13938.9—68

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3117—78	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3760—79	2.2
ГОСТ 4160—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4520—78	3.2
ГОСТ 5457—75	3.2
ГОСТ 5644—75	2.2
ГОСТ 6836—80	3.2
ГОСТ 10652—73	2.2
ГОСТ 11125—84	3.2
ГОСТ 11293—89	2.2
ГОСТ 13938.1—78	1
ГОСТ 20448—90	3.2

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (ноябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в апреле 1983 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 7—83, 8—85, 7—88)

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 23.11.99. Подписано в печать 24.12.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,60.
Тираж 147 экз. С4115. Зак. 1056.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru