УДК 669.15—194:546.56.06:006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения меди

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of copper determination

ГОСТ 12355—78*

Взамен
ГОСТ 12355—66,
кроме общих указаний

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения меди (при массовых долях от 0,01 до 0,10%), фотометрический метод (при массовых долях от 0,10 до 1,00%), полярографический метод (при массовых долях от 0,01 до 2,00%), титриметрический метод (от 1,00 до 4,00%), гравиметрический метод (при массовых долях от 0,30 до 4,00%) и атомно-абсорбционный метод (при массовых долях от 0,10 до 4,00%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа—по ГОСТ 20560—81.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,01—0,10 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании в аммиачном растворе (pH 8,5—9,0) окрашенного в желтый цвет и экстрагируемого хлороформом

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

* *Переиздание март 1986 г. с Изменением № 1, утвержденным в августе 1984 г. (ИУС 11—84).*

gost.e-ecolog.ru

комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Кремний, вольфрам, ниобий, титан отделяют кислотным гидролизом. Влияние алюминия, молибдена, никеля, хрома, железа и марганца, мешающих определению, устраняют добавлением лимоннокислого аммония и трилона Б.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Соль динатриевая этилендиамин — N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73. Раствор 10 г трилона Б растворяют при слабом нагревании в 100 мл воды и фильтруют.

Хлороформ.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864—71, 0,1 и 0,5%-ный растворы, свежеприготовленные.

Аммоний лимоннокислый, двузамещенный по ГОСТ 3653—78, 25%-ный раствор. Раствор очищают от примесей тяжелых металлов в виде их диэтилдитиокарбаматов экстракцией хлороформом в делительной воронке вместимостью 500 см³. Для этого к 250 см³ раствора добавляют раствор аммиака до pH 9,0 по универсальному индикатору, 25 см³ 0,5%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 50 см³ хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться. Хлороформный слой отбрасывают.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 ос. ч.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20—25 см³ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 см³ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Разбавление, см³ (аликвотная часть раствора равна 5 см³)
От 0,01 до 0,03	0,5	50
Св. 0,03 » 0,05	0,5	100
» 0,05 » 0,10	0,25	100

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

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Индикатор универсальный, бумага.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли меди (табл. 1) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2—3 см³. Растворы охлаждают, добавляют 15 см³ серной кислоты, 10 см³ ортофосфорной кислоты (при массовой доле вольфрама в стали более 3%) и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно добавляют 25—30 см³ воды при перемешивании и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» в колбу вместимостью 100 см³, сполоснув колбу первыми порциями фильтрата.

Аликвотную часть раствора 5 см³ помещают в стакан вместимостью 50—100 см³, приливают 10 см³ раствора 25%-ного лимоннокислого аммония; 10 см³ раствора трилона Б, перемешивают и добавляют раствор аммиака до pH 9 по универсальному индикатору.

Раствор переносят в делительную воронку, доливают воды до объема 60—70 см³, прибавляют 5 см³ 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 10 см³ хлороформа, энергично встряхивая раствор в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться и сливают хлороформный слой в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³. К оставшемуся в делительной воронке водному раствору добавляют 5 см³ хлороформа и снова встряхивают его в течение 2 мин. После отстаивания раствора хлороформный слой сливают в ту же колбу, что и после пер-

вой экстракции, доливают объем объединенных экстрактов хлороформом до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют сразу после экстракции на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при $\lambda=436$ нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 380 до 430 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм, применяя в качестве раствора сравнения хлороформ. Содержание меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.2; 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3.1. Построение градуировочного графика

В семь стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа. В шесть стаканов или колб приливают последовательно 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг меди. Седьмой стакан или колба служит для проведения контрольного анализа. Во все стаканы или колбы приливают по 30 см³ соляной кислоты, стаканы накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Затем, слегка сдвинув часовые стекла, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания растворов и избыток 2—3 см³.

Растворы охлаждают, добавляют по 15 см³ серной кислоты, по 5 см³ ортофосфорной кислоты (при массовой доле вольфрама в стали более 3%) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Растворы охлаждают, осторожно добавляют по 25—30 см³ воды при перемешивании и нагревают до растворения солей. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, охлаждают, доливают до меток водой и перемешивают. Далее анализ продолжают, как указано в п. 2.3, начиная со слов: «Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» . . .

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m—масса навески стали, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1—масса меди, найденная по градуировочному графику, мг.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,10—1,00 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании в аммиачном растворе (pH 8,5—9,0) окрашенного в желтый цвет и стабилизируемого желатином комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия. Мешающее влияние железа, хрома, никеля, ванадия, молибдена, марганца, алюминия устраняют предварительным отделением меди в виде сульфида серноватистокислым натрием и добавлением лимоннокислого аммония.

Кремний, вольфрам, ниобий, титан отделяют кислотным гидролизом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:50.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Спирт поливиниловый, раствор с массовой долей 0,2%

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, 20%-ный раствор.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864—71, 0,5%-ный раствор свежеприготовленный.

Железо карбонильное, особой чистоты.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартный раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20—25 $см^3$ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 $см^3$ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 $см^3$ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б. 10 $см^3$ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Аликвотная часть, см³
От 0,1 до 0,2	0,2	20
Св. 0,2 » 0,4	0,1	20
» 0,4 » 0,8	0,1	10
» 0,8 » 1,0	0,1	5

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Желатин по ГОСТ 11293—78, 0,5%-ный раствор, свежеприготовленный.

3.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли меди (табл. 2) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовым стеклом, осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если сталь не растворяется в серной кислоте, навеску растворяют в 20 см³ соляной и 5—10 см³ азотной кислоты, а затем осторожно приливают 15 см³ серной кислоты и 10 см³ ортофосфорной кислоты (последнюю при массовой доле вольфрама в сталях более 3%) и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой, вольфрамовой, ниобиевой кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному горячему раствору приливают 40—50 см³ 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы и просветления раствора.

Раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 500—550°С и сплавляют с 2—3 г пиросернокислого калия. Плав растворяют в стакане вместимостью 100 см³ в 15—20 см³ соляной кислоты 1:1, добавляют 10—15 см³ воды. Раствор нагревают до полного растворения плава, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» в сухие колбы, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 15 см³ раствора лимонной кислоты, 10 см³ раствора желатина или 15 см³ раствора

поливинилового спирта и 15 см³ раствора аммиака. Раствор перемешивают, добавляют 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают водой до метки, перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотоколориметре при $\lambda = 453$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания длин волн от 420 до 490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. Массу меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.2; 3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3.1. Построение градуировочного графика

В восемь стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа. В семь стаканов или колб приливают последовательно 1, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 мг меди. Восьмой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы или колбы приливают по 20 см³ соляной кислоты, накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Затем, слегка сдвинув часовые стекла, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания растворов и избыток по 2—3 см³. Растворы охлаждают, добавляют по 10 см³ серной кислоты и по 5 см³ ортофосфорной кислоты (последнюю при массовой доле вольфрама в сталях более 3%) и выпаривают растворы до начала выделения паров серной кислоты. Далее анализ продолжают, как указано в п. 3.3, начиная со слов: «Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей . . . ».

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта. По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

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

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

где m—масса навески стали, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1—масса меди, найденная по градуировочному графику, мг.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,01—2,00 %)

4.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении меди в виде сульфида серноватистокислым натрием и отделении осадка фильтрованием от железа, хрома, никеля, ванадия и ряда других элементов. Анализ заканчивают полярографированием аммиачного комплекса меди при потенциале полуволны (пика), равном — 0,45 В (относительно ртутного анода).

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф электронный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:9 и 1:50.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 429—76.

Желатин по ГОСТ 11293—78, 0,5%-ный раствор.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79, ос. ч.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20—25 см³ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 см³ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

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

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

4.3. Проведение анализа

Навеску стали

0,5 г при массовой доле меди от 0,01 до 0,2 %,

0,2 г » » » » св. 0,2 » 1%,

или 0,1 г » » » » » 1 » 2%

помещают в стакан или колбу вместимостью 200—300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовым стеклом, осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если сталь не

растворяется в серной кислоте, навеску растворяют в 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислот, а затем осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления ее паров.

Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой, вольфрамовой, ниобиевой кислот на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному раствору приливают 40—50 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы и просветления раствора.

Раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают и озоляют; осадок прокаливают при 500—550°С и сплавляют с 2—3 г пиросернокислого калия.

Плав выщелачивают в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³ и выпаривают раствор до объема приблизительно 5 см³. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ воды, осторожно при перемешивании приливают 25 см³ раствора аммиака, 1 см³ 0,5%-ного раствора желатина и перемешивают. Добавляют 0,5 г сернистокислого натрия, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют стоять в течение 5—10 мин.

Часть раствора отфильтровывают в электролизер и полярографируют при напряжении на электродах от —0,3 до —0,6 В.

Массу меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

4.2; 4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.3.1. *Построение градуировочного графика при массовой доле меди в стали от 0,01 до 0,20%*

В двенадцать стаканов или колб вместимостью 200—300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа. В одиннадцать стаканов или колб приливают последовательно 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1 мг меди. Двенадцатый стакан или колба служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы или колбы приливают по 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовыми стеклами, осторожно приливают по 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Далее поступают, как указано в п. 4.3.

Из значения высоты полярографической волны (пика поляро-

граммы) анализируемых растворов вычитают значение высоты полярографической волны (пика полярограммы) контрольного опыта.

По найденным величинам высоты полярографической волны (пика полярограммы) и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

4.3.2. *Построение градуировочного графика при массовой доле меди в стали от 0,2 до 2,00%*

В десять стаканов или колб вместимостью 200—300 см³ помещают по 0,2 г карбонильного железа. В девять стаканов или колб приливают последовательно 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 и 20 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 и 2,0 мг меди.

Десятый стакан или колба служит для проведения контрольного анализа. Во все стаканы или колбы приливают по 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовыми стеклами, осторожно приливают по 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Далее поступают, как указано в п. 4.3.

Из значения высоты полярографической волны (пика полярограммы) анализируемых растворов вычитают значение высоты полярографической волны (пика полярограммы) контрольного опыта.

По найденным величинам высоты полярографической волны (пика полярограммы) и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m—масса навески стали, мг.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,02	0,007
Св. 0,02 » 0,04	0,010
» 0,04 » 0,08	0,015
» 0,08 » 0,20	0,02
» 0,20 » 0,50	0,04
» 0,50 » 1,00	0,05
» 1,00 » 2,00	0,08

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (1,00—6,00%)

5.1. Сущность метода

Медь отделяют от железа, хрома и других элементов осаждением серноватистокислым натрием в виде сульфида меди (I), затем отделяют от ванадия и молибдена осаждением гидроокисью натрия. Медь (II) восстанавливают до меди (I) йодидом калия и титруют выделившийся при этом йод раствором серноватистокислого натрия.

5.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204 -77 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:50.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10%-ный и 0,5%-ный растворы.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, 80—90%-ный раствор.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Индикатор универсальный, бумага.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, 0,2%-ный раствор. 0,4 г крахмала размешивают в 50 см³ воды, прибавляют 150 см³ горячей воды, нагревают и кипятят 1 мин.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартный раствор. 1 г металлической меди растворяют в 10—12 см³ азотной кислоты 1:1 при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до появления ее паров. Снова охлаждают раствор, часовое стекло и стенки стакана обмывают водой, вновь выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают. Приливают 200—300 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 0,001 г меди.

Натрий серноватистокислый по СТ СЭВ 223—75, титрованный раствор. 12,4 г серноватистокислого натрия растворяют в 1 дм³, свежекипяченной и охлажденной воды и устанавливают массовую концентрацию через 2—3 сут. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Массовая концентрация раствора серноватистокислого натрия устанавливают по стандартному раствору сернокислой меди. 15—20 см³ раствора сернокислой меди помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и приливают 40—50 см³ воды. К раствору прибавляют по каплям раствор аммиака до появления синей окраски, наг-

ревают до исчезновения запаха аммиака, приливают уксусную кислоту до растворения осадка и еще 5—6 см³. Раствор охлаждают, прибавляют 1,5—2 г йодистого калия и перемешивают.

Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем приливают 3—5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование, прибавляя по каплям раствор серноватистокислого натрия до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия (T), выраженную в граммах меди, вычисляют по формуле

$$T = \frac{VC_{ст}}{V_1},$$

где $C_{ст}$ —содержание меди в 1 см³ стандартного раствора, г;

V—объем стандартного раствора сернокислой меди, взятый для титрования, см³;

V_1—объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см³.

5.3. Проведение анализа

Навеску стали массой

1 г при массовой доле меди от 1 до 2% и

0,5 г » » » » св. 2 » 4%

помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Если навеска не растворяется в серной кислоте, растворение проводят в смеси 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислот. Затем осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления ее паров.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой (вольфрамовой, ниобиевой) кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному раствору приливают 30—35 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы. Затем раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при 500—550°С, сплавляют с 1—2 г пиросернокислого калия и растворяют плав в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³.

Раствор разбавляют водой до 100 см³ и добавляют 10%-ный раствор гидроокиси натрия до pH 7—8 по универсальной индикаторной бумаге. Прибавляют еще 0,3—0,5 см³ 10%-ного раствора гидроокиси натрия, кипятят 3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 5—6 раз 0,5 %-ным раствором гидроокиси натрия. Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают.

Осадок растворяют в 15—25 см³ горячей азотной кислоты 1:3 и промывают фильтр горячей водой, собирая раствор и промывную жидкость в стакан, в котором производилось осаждение.

К раствору приливают 5 см³ серной кислоты 1:1 и выпаривают до появления ее паров. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 50—60 см³ воды и нагревают до растворения солей.

К сернокислому раствору прибавляют по каплям раствор аммиака до появления синей окраски, нагревают до исчезновения запаха аммиака, приливают уксусную кислоту до растворения осадка и еще 5—6 см³. Раствор охлаждают, прибавляют 0,3 г фтористого натрия и 1,5—2 г йодистого калия, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 3—5 мин.

Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода коричневой окраски раствора в светло-желтую. Затем приливают 3—5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование, прибавляя по каплям раствор серноватистокислого натрия до исчезновения синей окраски.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.4. Обработка результатов

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

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

где V—объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см³;

T—массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия, выраженную в граммах меди;

m—масса навески, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,30—4,00%)

6.1. Сущность метода

Метод основан на электролитическом выделении меди из слабокислого раствора. Медь предварительно отделяют от железа, хрома и других элементов осаждением серноватистокислым натрием. В присутствии молибдена медь дополнительно отделяют щелочью.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Электроды сетчатые платиновые.

Реостат 1400 Ом, 0,25 А.

Вольтметр.

Амперметр.

Электромешалка 200—300 об/мин.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:50.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10%-ный и 0,5%-ный растворы.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962—67.

Индикатор универсальный, бумага.

6.3. Проведение анализа

Навеску стали

2 г при массовой доле меди от 0,3 до 1%,
1 г » » » » св. 1 » 2%,
0,5 г » » » » 2 » 4%

помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Если сталь не растворяется в серной кислоте 1:4, то навеску растворяют в 30 см³ соляной кислоты и 10 см³ азотной кислоты, осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой (вольфрамовой, ниобиевой) кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³.

Фильтр с осадком отбрасывают, а к полученному раствору приливают 30—35 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого

натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы. Затем раствор с осадком оставляют на 5—10 мин, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при 500—550°С, сплавляют с 1—2 г пиросернокислого калия и растворяют плав в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³.

Раствор разбавляют водой до 100 см³, нейтрализуют по универсальному индикатору 10%-ным раствором гидроокиси натрия pH 7—8, прибавляют его избыток (0,3—0,5 см³), кипятят 2—3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте. Затем осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 5—6 раз 0,5%-ным раствором гидроокиси натрия, фильтрат и промывную жидкость отбрасывают.

Осадок растворяют в 12—15 см³ горячей азотной кислоты 1:3 и промывают фильтр 7—8 раз горячей водой, собирая раствор и промывную жидкость в стакан, в котором производилось осаждение. К раствору приливают 4—5 см³ серной кислоты 1:1 и разбавляют водой до 150—170 см³.

Электроды промывают азотной кислотой 1:1, водой, затем катод промывают спиртом, высушивают при 95—100°С, охлаждают и взвешивают. Подготовленные электроды опускают в стакан с раствором и раствор подвергают электролизу при силе тока в 1 А и напряжении 2—2,5 В в течение 30 мин при постоянном перемешивании раствора.

Полноту выделения меди проверяют, погружая чистую поверхность катода на 3—4 мм в электролит или приливая в стакан с испытуемым раствором 15—20 см³ воды. Если на вновь погруженной поверхности катода по истечении 5 мин не появится налет меди, электролиз считают законченным. Не прерывая тока, промывают катод водой, затем выключают ток, отсоединяют катод от клеммы, промывают его этиловым спиртом, высушивают при 95—100°С в течение 1—2 мин, охлаждают и взвешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)]100}{m},$$

где m—масса навески, г;

m_1—масса электрода с осадком меди, г;

m_2—масса электрода без осадка меди, г;

m_3—масса электрода с осадком, полученная в контрольном опыте, г;

m_4—масса электрода без осадка в контрольном опыте, г.

6.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,10—4,00%)

7.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами меди, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух — ацетилен.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха, сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения меди атомно-абсорбционным методом.

7.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения меди.

Баллон с ацетиленом.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь азотнокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг 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 0,1 мг меди.

Подготовка прибора

Подготовку прибора производят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 324,7 нм. После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нуль прибора.

7.3. Проведение анализа

Навеску стали 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 8 см³ соляной и 2 см³ азотной кислот и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты. Приливают 20—30 см³ воды, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую сухую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. При содержании меди свыше 1% раствор разбавляют так, чтобы содержание ее составляло не более 0,01 мг/мл, а содержание соляной кислоты — 4 см³ в 100 см³.

Проводят контрольный опыт. Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы до получения стабильных результатов для каждого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду до получения нулевого показателя прибора.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1, 3, 5, 7, 9 и 11 см³ стандартного раствора Б азотнокислой меди, что соответствует 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 и 1,1 мг меди. Прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям меди строят градуировочный график.

7.4. Обработка результатов

Подсчитывают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов. По градуировочному графику находят массу меди в миллиграммах в испытуемом растворе.

7.3; 7.4 **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

7.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m — масса навески, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг.

7.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,20	0,02
Св. 0,20 » 0,50	0,04
» 0,50 » 1,00	0,05
» 1,00 » 2,00	0,08
» 2,00 » 4,00	0,10

gost.e-ecolog.ru