Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ

Методы определения меди

Aluminium.
Methods for determination of copper

ГОСТ
12697.8—77

Взамен
ГОСТ 12704—67
в части разд. 2, 3

МКС 77.120.10
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.09.77 № 2315 дата введения установлена

01.01.79

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

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и полярографический методы определения меди в алюминии.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 12697.1—77 и ГОСТ 25086—87.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (при массовой доле меди от 0,0002 до 0,08 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании диэтилдитиофосфата меди, который экстрагируют четыреххлористым углеродом. Окрашенный раствор диэтилдитиофосфата меди фотометрируют при $\lambda = 420$ нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-16, СФ-26 или аналогичного типа.

Автотрансформатор лабораторный (ЛАТР) типа ЛАТР-1М или селеновый выпрямитель, применяя электроды Фишера.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

Вода дистиллированная, не содержащая тяжелых металлов. Воду очищают от следов тяжелых металлов пропусканием через слой сильно кислотного катионита (КУ-1, КУ-2) со скоростью 50 см^3/мин; 40—50 г катионита, отсеянного от пыли, помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 80—100 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают в течение 30 мин. Кислоту сливают и катионит многократно промывают водой при перемешивании декантацией до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Катионит переносят в колонку с притертым краном, на дно которой уложен пыж из стеклянной ваты. Колонку с катионитом заполняют дистиллированной водой. Слой катионита должен быть всегда

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, утвержденными в ноябре 1985 г., мае 1988 г. (ИУС 2—86, 8—88).

gost.e-ecolog.ru

покрыт водой. Поглотительные свойства катионита после его насыщения восстанавливают соляной кислотой и водой.

Все реактивы готовят на очищенной таким способом воде.

Диэтилдитиофосфат никеля, раствор с массовой долей 0,04 %.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1 : 1, растворы 4 моль/дм^3 и 0,1 моль/дм^3.

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

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 3 %.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Медь электролитическая.

Растворы меди стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г меди растворяют в 5 см^3 азотной кислоты. После растворения добавляют 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и выпаривают до небольшого объема. Выпаривание с такими же порциями соляной кислоты повторяют еще два раза.

К остатку добавляют 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг меди (Cu).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,002 мг меди (Cu).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску алюминия массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и накрывают стакан часовым стеклом. По окончании бурной реакции обмывают стекло и стенки стакана горячей водой и нагревают до растворения навески. Затем приливают 1 см^3 раствора пероксида водорода и выпаривают раствор до получения влажного остатка солей.

После этого приливают 2 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, 20—30 см^3 горячей воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 5—50 см^3 раствора в зависимости от предполагаемой массовой доли меди в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Разбавляют раствор 0,1 моль/дм^3 раствором соляной кислоты до 100 см^3, прибавляют 3 см^3 раствора диэтилдитиофосфата никеля и приливают из бюретки 5 см^3 четыреххлористого углерода. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз сливают окрашенный слой четыреххлористого углерода в сухой цилиндр с притертой пробкой вместимостью 25 см^3.

В делительную воронку приливают еще 5 см^3 четыреххлористого углерода и повторяют экстрагирование. Экстракт сливают в тот же цилиндр. Тщательно отделяют органическую фазу от водной, не допуская попадания водной фазы в цилиндр. Для удаления остатков влаги при наполнении кювет раствор пропускают через сухой беззольный фильтр.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 420 нм.

Раствором сравнения служит раствор четыреххлористого углерода.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, выпаривают до объема 0,5 см^3, приливают 2 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, 30 см^3 воды, и нагревают. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки водой и далее анализ проводят, как указано выше.

Массу меди определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

2.3.2. Пробу алюминия высокой чистоты, изготовленную в виде двух стержней, очищают кипячением в соляной кислоте, разбавленной 1 : 1, в течение 10 мин.

Затем промывают стержни водой, высушивают при температуре 105—110 °С и после охлаждения взвешивают.

В кварцевый стакан вместимостью 100—200 см^3 наливают 30 см^3 4 моль/дм^3 раствора соляной кислоты особой чистоты. Стержни закрепляют в держатели из алюминия высокой чистоты или титана, которые присоединяют к клеммам ЛАТРа. Затем стержни погружают в стакан с кислотой, включают

ЛАТР в сеть и растворяют пробу в интервале напряжения 10—20 В в течение 15 мин. В течение этого времени растворяется около 1 г алюминия. Затем отключают ЛАТР, отсоединяют стержни, промывают их водой, высушивают и взвешивают. По разности масс определяют количество растворившегося алюминия. Раствор выпаривают до получения влажного остатка солей, приливают 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, 30 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. Допускается разложение пробы проводить с помощью селенового выпрямителя, применяя электроды Фишера.

После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 см³, разбавляют до 100 см³ водой, прибавляют 3 см³ раствора диэтилдитиофосфата никеля и поступают, как указано в п. 2.3.1. Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого 30 см³ 4 моль/дм³ раствора соляной кислоты выпаривают до объема 0,5 см³, приливают 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и далее проводят анализ как указано выше.

2.3.3. *Построение градуировочного графика*

В делительные воронки вместимостью 200 см³ приливают из микробюретки 0; 1; 2; 4; 6; 8 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,002, 0,004; 0,008; 0,012; 0,016 мг меди.

В каждую делительную воронку приливают по 100 см³ 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, 3 см³ диэтилдитиофосфата никеля, 5 см³ четыреххлористого углерода и далее проводят анализ, как указано в п. 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который медь не добавлялась.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и известным массам меди строят градуировочный график.

2.3.1—2.3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m_1 \cdot 1000},$$

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

V — общий объем раствора, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m_1 — масса навески алюминия, г.

2.4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,0002 до 0,003 включ.	30	45
Св. 0,003 » 0,01 »	20	30
» 0,01 » 0,03 »	15	25
» 0,03 » 0,08 »	10	15

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (при массовой доле меди от 0,001 до 0,08 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на полярографировании меди из соответствующим образом подготовленного раствора в интервале напряжения от минус 0,05 до минус 0,4 В.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока типа ПУ-1 или аналогичного типа.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069—2001.

Раствор алюминия 28 г/дм^3; готовят следующим образом: 14 г алюминия помещают в стакан вместимостью 800 см^3, растворяют в 300 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и добавляют для ускорения растворения 1—2 капли металлической ртути. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1.

Ртуть по ГОСТ 4658—73.

Медь электролитическая.

Растворы меди стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1400 г меди растворяют в 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, добавляют 10 см^3 соляной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание повторяют еще раз с 10 см^3 соляной кислоты до получения влажного остатка солей. Остаток растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,14 мг меди (Cu).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: пипеткой отбирают 50 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,014 мг меди (Cu).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску алюминия массой 0,7 г помещают в стакан вместимостью 150 см^3 и растворяют в 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. После растворения добавляют 2—3 капли брома и выпаривают раствор до получения влажного остатка солей. Затем раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана небольшим количеством воды и снова выпаривают до получения влажного остатка солей.

Остаток растворяют в 10—15 см^3 горячей воды, добавляют 2 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина и кипятят 1—2 мин. После этого раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Часть раствора отбирают в электролизер с донной ртутью, пропускают азот в течение 5 мин и полярографируют медь в интервале напряжения от минус 0,05 до минус 0,4 В при соответствующей чувствительности прибора.

Свинец и цинк определяют одновременно из этого же раствора, полярографируя свинец в интервале напряжения от минус 0,35 до 0,8 В, а цинк от минус 0,8 до минус 1,2 В.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Массу меди определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

3.3.2. *Построение градуировочного графика (при массовой доле меди от 0,001 до 0,01 %).*

В стакан вместимостью 150 см^3 помещают по 25 см^3 раствора алюминия, соответствующие 0,7 г алюминия, и из микробюретки добавляют 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см^3 раствора Б, которые соответствуют 0; 0,007; 0,014; 0,028, 0,042 и 0,070 мг меди.

В каждый стакан добавляют 2—3 капли брома и выпаривают до получения влажного остатка солей. Стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до влажного остатка солей. Затем остаток солей растворяют при нагревании в 10—15 см^3 воды, приливают 2 см^3 раствора гидроксиламина и кипятят 1—2 мин. Далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.1.

По данным, полученным при полярографировании растворов, и известным массам меди строят градуировочный график.

При замене капилляра необходимо построить новый график.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3.3. *Построение градуировочного графика (при массовой доле меди от 0,01 до 0,08 %).*

В стакан вместимостью 150 см^3 помещают по 25 см^3 раствора алюминия, соответствующих 0,7 г алюминия, и добавляют 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см^3 раствора А, которые соответствуют 0; 0,07; 0,14; 0,28; 0,42 и 0,70 мг меди.

Далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.2.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot 1000},$$

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

m_1 — масса навески алюминия, г.

3.4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,001 до 0,003 включ.	30	45
Св. 0,003 » 0,01 »	20	30
» 0,01 » 0,03 »	15	25
» 0,03 » 0,08 »	10	15

(Измененная редакция, Изм. № 2).

gost.e-ecolog.ru