УДК 622.341.2:543.05:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения меди

Manganese ores, concentrates and agglomerates. Methods for determination of copper

ГОСТ 22772.9—90

(ИСО 4294—84; ИСО 5889—83; СТ СЭВ 4521—84)

ОКСТУ 0730

Срок действия с 01.07.91
до 01.07.2001

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает методы определения меди:

экстракционно-фотометрический — при массовой доле от 0,005 до 1 %;

фотометрический — при массовой доле от 0,02 до 1 %;

атомно-абсорбционный — при массовой доле от 0,005 до 1 %, а также методы определения меди по международным стандартам ИСО 4294—84 и ИСО 5889—83 (см. приложения 1 и 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

1.2. Отбор проб — по ГОСТ 16598.

1.3. Условия обеспечения точности результатов анализа — в соответствии с п. 1.3 ГОСТ 22772.8—90.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на образовании окрашенного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия, экстрагировании его хлороформом или четыреххлористым углеродом и последующем измерении оптической плотности экстракта при длине волны 420—440 нм.

Влияние марганца, железа и других элементов устраняют, связывая их в растворимые комплексонаты при pH 8—9 раствором трилона Б в присутствии лимоннокислого аммония.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр или фотоэлектрокалориметр.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Медь металлическая по ГОСТ 859 (не менее 99,9 %).

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:4 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Аммоний лимоннокислый, раствор 100 г/дм³.

Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор 10 г/дм³; готовят перед применением, фильтруют.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 100 г/дм³. 10 г трилона Б растворяют в 100 см³ воды при нагревании, полученный раствор фильтруют.

Хлороформ медицинский.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Стандартные растворы меди.

Раствор А. 0,1000 г металлической меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,0001 г меди.

Раствор Б. 10 см³ стандартного раствора меди А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,000004 г меди. Раствор готовят перед применением.

2.3. **Проведение анализа**

2.3.1. Масса навески и аликвотной части основного раствора в зависимости от содержания меди указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части, см³
От 0,005 до 0,01 включ.	1	20
Св. 0,01 » 0,02 »	0,5	20
» 0,02 » 0,04 »	0,5	10
» 0,04 » 0,1 »	0,2	10

Навеску помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, смачивают водой, прибавляют 10—20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Затем прибавляют 1,5—2 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 40 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95, и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 600—700 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток несколькими каплями воды, прибавляют 2—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают остаток при температуре 500—600 °С до полного удаления паров серного ангидрида. Остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при температуре 950—1000 °С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор, который при необходимости выпаривают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.2. Аликвотную часть основного раствора, согласно табл. 1, помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 5 см³ раствора лимоннокислого аммония, 10 см³ раствора трилона Б, перемешивают и раствором аммиака с помощью универсальной индикаторной бумаги устанавливают pH раствора от 8 до 9. Переводят раствор в делительную воронку вместимостью 200 или 250 см³, разбавляют водой до объема 70 см³, прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 10 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода и энергично встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см³.

Прибавляют к водной фазе еще 10 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию. Органический слой присоединяют к первому экстракту, доводят объем экстракта до метки хлороформом или четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Экстракт фильтруют через сухой фильтр средней плотности в кювете и измеряют его оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 436 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны 420—440 нм. В качестве раствора сравнения используют хлороформ или четыреххлористый углерод.

Для внесения поправки на содержание меди в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Массу меди находят по градуировочному графику по величине оптической плотности экстракта анализируемого раствора за вычетом оптической плотности экстракта контрольного опыта.

2.3.3. Для построения градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью 100 см³ каждый помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,000004; 0,000008; 0,000012; 0,000016; 0,000020; 0,000024 г меди. Во все стаканы приливают по 5 см³ раствора лимоннокислого аммония, 10 см³ раствора трилона Б и 20 см³ воды, перемешивают и раствором аммиака с помощью универсальной индикаторной бумаги устанавливают pH растворов от 8 до 9. Переливают раствор в делительную воронку и затем проводят экстракцию и измерение оптической плотности экстрактов, как указано в п. 2.3.2.

Раствор седьмого стакана, не содержащий стандартного раствора меди, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности экстрактов за вычетом оптической плотности экстракта раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

2.4. **Обработка результатов**

2.4.1. Массовую долю меди (X_{Cu}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Cu} = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m},$$

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части основного раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 22772.1, %.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения меди указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди	Δ	d_r	d_r	d_R	ε
От 0,005 до 0,01 включ.	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
Св. 0,01 » 0,02 »	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,008	0,007	0,008	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,012	0,015	0,012	0,015	0,008
» 0,1 » 0,2 »	0,020	0,025	0,021	0,025	0,013
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Метод основан на образовании окрашенного в синий цвет соединения меди (II) с купризоном при pH 8—9 в присутствии лимоннокислого аммония и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 580—610 нм.

3.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр или фотоэлектрокалориметр.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Медь металлическая по ГОСТ 859 (не менее 99,9 %).

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:4; 1:9 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:4.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Буферный раствор: 75 г лимонной кислоты растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 96 см³ аммиака и разбавляют водой до объема 250 см³.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Бис-(циклогексаноноксалил)-дигидразон (купризон), раствор 0,5 г/дм³; растворяют при нагревании 0,1 г купризона на водяной бане в 10 см³ этилового спирта и 10 см³ воды и разбавляют водой до объема 200 см³.

Стандартные растворы меди:

Раствор А. 0,1000 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаж-

дают и переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г меди.

Раствор Б. 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,000005 г меди. Раствор готовят перед применением.

Нейтральный красный, индикатор, раствор в этиловом спирте 0,5 г/дм³.

3.3. **Проведение анализа**

3.3.1. Навеску массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, смачивают водой, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Прибавляют 1 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха.

К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 40 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95, и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 600—700 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток несколькими каплями воды, прибавляют 2—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают остаток при 500—600 °С до полного удаления паров серного ангидрида. Остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при температуре 950—1000 °С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор, который при необходимости выпаривают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см³ в соответствии с табл. 3, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Разбавление, см³	Объем аликвотной части, см³
От 0,02 до 0,1 включ.	100	25
Св. 0,1 » 0,2 »	100	10
» 0,2 » 0,4 »	100	5
» 0,4 » 1,0 »	250	5

3.3.2. Аликвотную часть основного раствора в соответствии с табл. 3 помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ буферного раствора, перемешивают и устанавливают pH от 8 до 9, добавляя по каплям аммиак, разбавленный 1:4, или соляную кислоту, разбавленную 1:9.

Контроль pH проводят по универсальной индикаторной бумаге, pH-метру или в присутствии 1—2 капель раствора нейтрального красного до получения желтой окраски. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 25 см³ раствора купризона, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 600 нм или фотоэлектроколориметре при длине волны 580—610 нм, используя в качестве раствора сравнения фоновый раствор.

Для внесения поправки на содержание меди в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт, оптическую плотность которого измеряют по своему фоновому раствору.

Для приготовления фонового раствора берут соответствующую аликвоту основного раствора, помещают в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ буферного раствора, устанавливают pH от 8 до 9, как указано выше, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массу меди находят по градуировочному графику по величине оптической плотности раствора пробы за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в пять из шести стаканов вместимостью по 100 см³ помещают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050 г меди. Во все стаканы приливают по 10 см³ буферного раствора, устанавливают pH от 8 до 9 аммиаком, разбавленным 1:4, или соляной кислотой, разбавленной 1:9, как указано в п. 3.3.2, переводят растворы в мерные колбы вместимостью 100 см³, приливают по 25 см³ раствора купризона, доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют в соответствии с п. 3.3.2, используя в качестве раствора сравнения воду.

Раствор шестого стакана, не содержащий стандартного раствора меди, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

Обработку результатов анализа проводят в соответствии с пп. 2.4.1, 2.4.2.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Метод основан на измерении атомного поглощения меди в пламени воздух—ацетилен при длине волны 324,8 нм. Пробу разлагают растворением при нагревании в соляной кислоте с окислением азотной кислотой и последующим доплавлением нерастворимого остатка со смесью углекислого калия и борной кислоты.

4.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для меди и горелкой для пламени воздух—ацетилен.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1050 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Медь металлическая по ГОСТ 859 (не менее 99,9 %).

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Смесь для сплавления: смесь углекислого калия и борной кислоты в соотношении 3:1.

Железо карбонильное (не менее 99,99 %).

Марганец металлический по ГОСТ 6008 (не менее 99,95 %).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:4 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Стандартный раствор меди. 0,1000 г меди растворяют в 10 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ стандартного раствора содержит 0,0001 г меди.

Фоновый раствор. 12,5 г марганца и 1,25 г железа растворяют в стакане вместимостью 1,5 $дм^3$ в 625 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 25 $см^3$ азотной кислоты при нагревании и кипятят до удаления окислов азота. Добавляют 18,75 г углекислого калия и 6,25 г борной кислоты, предварительно растворенных в воде. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3. **Проведение анализа**

4.3.1. Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 200—300 $см^3$, смачивают водой и растворяют при нагревании в 20 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После разложения навески прибавляют 2 $см^3$ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 40 $см^3$

горячей воды и фильтруют через фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. Остаток на фильтре промывают 3—5 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 500—600 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток несколькими каплями воды, прибавляют 2—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают остаток при температуре 400—500 °С до полного удаления паров серного ангидрида. Остаток сплавляют с 1 г смеси для сплавления в муфельной печи при температуре 950—1050 °С.

Охлажденный тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и растворяют плав при нагревании. Полученный раствор присоединяют к основному раствору, фильтруя его при необходимости через фильтр средней плотности с фильтробумажной массой, предварительно промытый соляной кислотой, разбавленной 5:95, и водой. Остаток на фильтре промывают 3—5 раз соляной кислотой, разбавленной 5:95.

Объединенный раствор выпаривают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. При содержании меди до 0,1 % для измерения абсорбции используют полученный раствор.

При содержании меди более 0,1 % аликвоту раствора 10 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 36 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора контрольного опыта навеску марганца 0,5 г и 0,05 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, растворяют в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и затем проводят через все стадии анализа.

Примечание. Растворы могут быть использованы для определения атомно-абсорбционным методом алюминия, свинца, цинка.

4.3.2. После прогрева горелки спектрофотометра в течение 10 мин и получения стабильных показаний раствор вводят в пламя воздух—ацетилен и измеряют абсорбцию меди при длине волны 324,8 нм.

После каждого измерения абсорбции раствора распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое значение.

Массу меди находят по градуировочному графику по величине абсорбции раствора пробы за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта.

4.3.3. Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00020; 0,00030; 0,00050; 0,00100 г меди. Затем во все колбы приливают по 40 см³ фонового раствора, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 4.3.2.

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора меди, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям абсорбции растворов за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочного графика зависит от чувствительности применяемого спектрофотометра, то регламентируемый диапазон содержания меди в анализируемых растворах (п. 4.3.1) и растворах для построения градуировочного графика необходимо считать рекомендуемым.

4.4. Обработка результатов

Обработку результатов анализа проводят в соответствии с пп. 2.4.1, 2.4.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

*Рекомендуемое**

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (ИСО 4294—84)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает два метода определения содержания меди в марганцевых рудах и концентратах:

метод А — экстракционно-спектрофотометрический, применяемый к продуктам с содержанием меди до 0,5 % (*m/m*);

метод Б — спектрофотометрический, применяемый к продуктам с содержанием меди от 0,1 до 1,0 % (*m/m*).

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно с ИСО 4297.

2. Ссылки

ИСО 4296/1. Марганцевые руды. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы.

* Используется при экспортно-импортных поставках.

ИСО 4296/2. Марганцевые руды. Отбор проб. Часть 2. Подготовка проб.
ИСО 4297. Марганцевые руды и концентраты. Методы химического анализа.

3. Метод А — экстракционно-спектрофотометрический

3.1. **Сущность метода**

Разложение навески обработкой соляной и азотной кислотами, выпаривание раствора досуха. Обработка сухого остатка соляной кислотой, отделение его путем фильтрования. Озоление фильтра с остатком, обработка серной и фтористоводородной кислотами. Сплавление прокаленного остатка с углекислым натрием. Растворение плава в разбавленной соляной кислоте и объединение полученного раствора с основным раствором. Образование комплекса диэтилдитиокарбамата меди в присутствии лимоннокислого аммония и раствора Na_2 ЕДТА при pH 8,5; экстракция полученного комплекса хлороформом. Спектрофотометрическое измерение.

3.2. **Реакции**

Метод основан на взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия с образованием комплекса, окрашенного в желтый или коричневый цвет в зависимости от концентрации меди.

Влияние железа и других сопутствующих элементов устраняют связыванием их в растворимые комплексы лимоннокислым аммонием и раствором Na_2 ЭДТА.

3.3. **Реактивы**

3.3.1. Хлороформ.

3.3.2. Натрий углекислый, безводный.

3.3.3. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

3.3.4. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³.

3.3.5. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

3.3.6. Кислота соляная, разбавленная 1:19.

3.3.7. Кислота серная, разбавленная 1:1.

3.3.8. Аммиак водный, разбавленный 1:1.

3.3.9. Аммоний лимоннокислый [$(NH_4)_2C_6H_6O_7$], раствор 100 г/дм³.

3.3.10. Натрия диэтилдитиокарбамат, трехводный ($C_5H_{19}NS_2Na{\cdot}3H_2O$), раствор 1 г/дм³, свежеприготовленный.

3.3.11. Натрий этилендиаминотетрауксусноки слый (Na_2ЭДТА) раствор 100 г/дм³. 10 г Na_2 ЭДТА растворяют при слабом нагревании в 100 см³ воды и фильтруют.

3.3.12. Медь, стандартный раствор 0,004 г/дм³.

3.3.12.1. Медь, исходный раствор 0,1 г/дм³.

Навеску металлической меди (чистота 99,95 %) массой 0,1 г растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, добавляют 10 см³ серной кислоты (п. 3.3.7), выпаривают до густых белых паров серной кислоты, охлаждают, добавляют немного воды и нагревают до растворения солей. Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

3.3.12.2. *Приготовление*

Отбирают пипеткой 10 см³ исходного раствора меди (п. 3.3.12.1) в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,004 мг меди.

3.4. **Аппаратура**

Обычное лабораторное оборудование и

3.4.1. Платиновый тигель.

3.4.2. Спектрофотометр или фотоэлектрокалориметр с соответствующими кюветами, пригодный для измерений при 436 нм.

3.5. **Проба**

Отбор проб марганцевых руд производят в соответствии с ИСО 4296/1, приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296/2.

3.6. **Выполнение определения**

3.6.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы, масса которой в зависимости от ожидаемого содержания меди, указана в табл. 1.

3.6.2. Разложение навески пробы

Помещают навеску пробы (п. 3.6.1) в стакан вместимостью 300 см³, растворяют в 15—25 см³ соляной кислоты (п. 3.3.5) при нагревании, затем добавляют 1,5—2 см³ азотной кислоты (п. 3.3.3). Кипятят раствор и выпаривают досуха. Обрабатывают сухой остаток 10 см³ соляной кислоты (п. 3.3.5) и выпаривают снова. Выпаривание с 10 см³ соляной кислоты повторяют. Растворяют сухой остаток 10 см³ соляной кислоты (п. 3.3.5) и 40 см³ воды при нагревании. Нагревают раствор до кипения и фильтруют через фильтр средней плотности с добавлением небольшого количества фильтробумажной массы. Обмывают стакан и остаток на фильтре 4—5 раз соляной кислотой (п. 3.3.6) и несколько раз горячей водой. Сохраняют фильтрат в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют при температуре от 600 до 700 °С. Охлаждают тигель, остаток увлажняют 2—3 каплями воды, добавляют 1 см³ серной кислоты (п. 3.3.7), 5 см³ фтористоводородной кислоты (п. 3.3.4) и выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Прокаливают остаток при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, добавляют 1 г углекислого натрия (п. 3.3.2) и сплавляют при температуре от 950 до 1000 °С. Выщелачивают плав в 50 см³ теплой воды с добавлением 1 см³ соляной кислоты (п. 3.3.5). Полученный раствор объединяют с основным раствором. Выпаривают раствор до 50—60 см³, охлаждают и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см³ (табл. 4), доводят водой до метки и перемешивают.

Таблица 4

Ожидаемое содержание меди, % (m/m)	Масса навески, г	Разведение, см³	Аликвота, см³	Содержание меди в аликвоте, мкг
≥0,0025 до 0,005	1,0	100	25	От 6,25 до 12,5
>0,005 » 0,01	1,0	100	10	» 5,0 » 10,0
>0,01 » 0,03	0,5	100	10	» 5,0 » 15,0
>0,03 » 0,05	0,5	100	5	» 7,5 » 12,5
>0,05 » 0,10	0,5	100	2	» 5,0 » 10,0
>0,10 » 0,50	0,5	250	2	» 4,0 » 20,0

3.6.3. Экстракция

Отбирают аликвоту в соответствии с табл. 4, добавляют 5 см³ раствора лимоннокислого аммония (п. 3.3.9) и 10 см³ раствора Na_2 ЭДТА (п. 3.3.11), перемешивают, затем устанавливают pH 8,5 с помощью раствора аммиака (п. 3.3.8), контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Переносят раствор в делительную воронку вместимостью 200 или 250 см³, разбавляют водой до 70 см³, затем добавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия (п. 3.3.10), 10 см³ хлороформа (п. 3.3.1) и сильно встряхивают воронку не менее 3 мин. После разделения слоев сливают органический слой в мерную колбу вместимостью 25 см³. Вновь добавляют 5 см³ хлороформа к водному слою и повторяют экстракцию. Экстракты объединяют. Доводят раствор в мерной колбе до метки хлороформом и перемешивают.

3.6.4. Спектрофотометрическое измерение

Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в кювету с длиной поглощающего слоя 10—50 мм.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (п. 3.4.2) при 436 нм или на фотоэлектрокалориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания около 430 нм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ (п. 3.3.1).

3.6.5. Построение градуировочного графика

В семь стаканов вместимостью 100 см³ приливают из бюретки 0,0; 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 и 5,5 см³ стандартного раствора меди (п. 3.3.12), что соответствует 0,000; 0,002; 0,006; 0,010; 0,014; 0,018 и 0,022 мг меди. Добавляют 5 см³ раствора лимоннокислого аммония (п. 3.3.9), 10 см³ раствора Na_2 ЕДТА (п. 3.3.11) и 20 см³ воды, перемешивая раствор после добавления каждого реактива. Устанавливают pH 8,5 с помощью раствора аммиака (п. 3.3.8), контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Переносят каждый раствор в делительную воронку вместимостью 200 или 250 см³, разбавляют водой до 70 см³, добавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия (п. 3.3.10), 10 см³ хлороформа (п. 3.3.1) и сильно встряхивают воронку не менее 3 мин. После разделения слоев сливают органический слой в мерную колбу вместимостью 25 см³. К водному слою в делительной воронке вновь добавляют 5 см³ хлороформа (п. 3.3.1) и повторяют экстракцию. Экстракты объединяют. Доводят раствор в мерной колбе до метки хлороформом и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 3.6.4.

По найденным значениям оптической плотности растворов (за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта) и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

3.7. **Выражение результатов**

3.7.1. Расчет

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора (за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта) находят содержание меди по градуировочному графику (п. 3.6.5).

Содержание меди (X_{Cu}) в процентах (m/m) вычисляют по формуле

$$X_{Cu}=\frac{m_1\cdot 100}{m_0\cdot 1000}\cdot K=\frac{m_1}{m_0\cdot 10}\cdot K,$$

где m_1 — масса меди в аликвоте анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_0 — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале.

3.7.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в табл. 5.

Таблица 5

Содержание меди, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
От 0,0025 до 0,006	0,0008	0,0007
» 0,006 » 0,01	0,001	0,0008
» 0,01 » 0,03	0,002	0,002
» 0,03 » 0,05	0,004	0,003
» 0,05 » 0,1	0,006	0,005
» 0,1 » 0,2	0,01	0,008
» 0,2 » 0,3	0,02	0,02
» 0,3 » 0,5	0,04	0,03

4. Метод Б — спектрофотометрический

4.1. **Сущность метода**

Разложение навески обработкой соляной и азотной кислотами и выпаривание раствора досуха. Обработка сухого остатка соляной кислотой, отделение его путем фильтрования. Озоление фильтра с остатком, обработка серной и фтористо-

водородной кислотами. Сплавление прокаленного остатка с углекислым натрием. Растворение плава в разбавленной соляной кислоте и объединение полученного раствора с основным раствором. Добавление к аликвоте раствора лимоннокислого аммония и раствора аммиака до pH 6, солянокислого гидроксиламина и раствора 2,2′-бицинхониновой кислоты. Спектрофотометрическое определение меди при длине волны 540 нм.

4.2. **Реакции**

Метод основан на взаимодействии ионов меди (I) с 2,2′-бицинхониновой кислотой при pH 6 с образованием окрашенного комплекса. Влияние железа и других сопутствующих элементов устраняют связыванием их в растворимые цитратные комплексы.

4.3. **Реактивы**

4.3.1. Натрий углекислый, безводный.

4.3.2. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³.

4.3.3. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

4.3.4. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

4.3.5. Кислота соляная, разбавленная 1:19.

4.3.6. Кислота серная, разбавленная 1:1.

4.3.7. Аммиак водный, разбавленный 1:1.

4.3.8. Аммоний лимоннокислый [$(NH_4)_2C_6H_6O_7$], раствор 100 г/дм³.

4.3.9. Гидроксиламин солянокислый ($NH_2OH \cdot HCl$), раствор 100 г/дм³.

4.3.10. Кислота 2,2′-бицинхониновая, раствор 1 г/дм³.

1 г 2,2′-бицинхониновой кислоты [2,2′-бихинолин-4,4-дикарбоновой кислоты] растворяют в 1 дм³ раствора гидроокиси калия, 20 г/дм³.

4.3.11. Медь, стандартный раствор 0,005 г/дм³.

4.3.11.1. Медь, исходный раствор 0,1 г/дм³.

Навеску металлической меди [чистота 99,95 % (*m*/*m*)] 0,1 г помещают в химический стакан вместимостью 100—200 см³. Растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Добавляют 10 см³ серной кислоты (п. 4.3.6), выпаривают до густых белых паров, охлаждают, добавляют немного воды и нагревают до растворения солей. Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.3.11.2. *Приготовление*

Отбирают пипеткой 5 см³ исходного раствора меди (п. 4.3.11.1) в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,005 мг меди.

4.4. **Аппаратура**

Обычное лабораторное оборудование и

4.4.1. Платиновый тигель.

4.4.2. Спектрофотометр или фотоэлектрокалориметр, позволяющий работать при 540 нм, с соответствующими кюветами.

4.5. **Проба**

Отбор проб марганцевых руд производят в соответствии с ИСО 4296/1, приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296/2.

4.6. **Выполнение определения**

4.6.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы, масса которой в зависимости от ожидаемого содержания меди указана в табл. 6.

4.6.2. Разложение навески пробы

Помещают навеску пробы (п. 4.6.1) в стакан вместимостью 300 см³, растворяют 15 см³ соляной кислоты при нагревании, затем добавляют 1,5—2 см³ азотной кислоты (п. 4.3.3). Кипятят раствор и выпаривают досуха. Обрабатывают сухой остаток 10 см³ соляной кислоты (п. 4.3.4) и снова выпаривают досуха. Выпаривание с 10 см³ соляной кислоты повторяют. Обрабатывают сухой остаток 10 см³ соляной кислоты (п. 4.3.4) и 40 см³ воды при нагревании. Нагревают раствор до кипения и фильтруют через фильтр средней плотности с добавлением

небольшого количества фильтробумажной массы. Обмывают стакан и остаток на фильтре 4—5 раз соляной кислотой (п. 4.3.5) и 6—8 раз горячей водой. Сохраняют фильтрат в качестве основного раствора.

Таблица 6

Ожидаемое содержание меди, % (m/m)	Масса навески, г	Аликвота, см³	Содержание меди в аликвоте, мкг
⩾0,1 до 0,2	0,5	5	От 25 до 50
>0,2 » 0,5	0,3	5	» 30 » 75
>0,5 » 1,0	0,2	5	» 50 » 100

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель; высушивают и озоляют при температуре от 600 до 700 °С. Охлаждают тигель, остаток увлажняют 2—3 каплями воды, добавляют 1 см³ серной кислоты (п. 4.3.6), 5 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.3.2) и выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Прокаливают остаток при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, добавляют 1 г углекислого натрия (п. 4.3.1) и сплавляют при температуре от 950 до 1000 °С. Выщелачивают плав в 50 см³ теплой воды с добавлением 1 см³ соляной кислоты (п. 4.3.4). Полученный раствор объединяют с основным раствором. Выпаривают раствор до 50—60 см³, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.6.3. Подготовка раствора для спектрофотометрического измерения

Отбирают аликвоту в соответствии с табл. 3 в химический стакан вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора лимоннокислого аммония (п. 4.3.8) и перемешивают, устанавливают pH6 с помощью раствора аммиака (п. 4.3.7), контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Затем при перемешивании добавляют 5 см³ солянокислого гидроксиламина (п. 4.3.9) для восстановления ионов меди (II) до ионов меди (I). Добавляют 2 см³ раствора 2,2′-бицинхониновой кислоты (п. 4.3.10) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.6.4. Спектрофотометрическое измерение

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (п. 4.4.2) при 540 нм в кювете 20 мм, используя в качестве раствора сравнения раствор контрольного опыта.

4.6.5. Построение градуировочного графика

В семь химических стаканов вместимостью 100 см³ приливают из бюретки 0,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 и 24,0 см³ стандартного раствора меди (п. 4.3.11), что соответствует 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 и 0,12 мг меди. Добавляют 5 см³ раствора лимоннокислого аммония (п. 4.3.8) в каждый химический стакан и перемешивают. Устанавливают pH6 с помощью раствора аммиака (п. 4.3.7), контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 5 см³ раствора солянокислого гидроксиламина (п. 4.3.9) и 2 см³ раствора 2,2′-бицинхониновой кислоты (п. 4.3.10) при перемешивании. Переносят каждый раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 4.6.4, используя раствор без стандартного раствора меди в качестве раствора сравнения.

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

4.7. **Выражение результатов**

4.7.1. Расчет

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора находят содержание меди по градуировочному графику (п. 4.6.5).

Содержание меди (X_{Cu}) в процентах (m/m) вычисляют по формуле

$$X_{Cu}=\frac{m_1\cdot 100}{m_0\cdot 1000}\cdot K=\frac{m_1}{m_0\cdot 10}\cdot K,$$

где m_1 — масса меди в аликвоте анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_0 масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале.

4.7.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в табл. 7.

Таблица 7

Содержание меди, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
≥1,0 до 0,2	0,01	0,008
>0,2 » 0,3	0,02	0,02
>0,3 » 0,5	0,04	0,03
>0,5 » 1,0	0,06	0,05

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

*Рекомендуемое**

ПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА (ИСО 5889—83)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт распространяется на метод определения алюминия, свинца и цинка пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Метод применим для следующих пределов концентраций:

0,4—4,0 % (m/m) алюминия;

0,005—1,0 % (m/m) меди;

0,005—1,0 % (m/m) свинца;

0,005—0,25 % (m/m) цинка.

Настоящий международный стандарт следует рассматривать совместно с ИСО 4297.

* Используется при экспортно-импортных поставках.

2. Ссылки

ИСО 4296/1. Марганцевые руды. Отбор проб. Часть 1. Отбор точечных проб.
ИСО 4296/2. Марганцевые руды. Часть 2. Подготовка проб.
ИСО 4297. Марганцевые руды и концентраты. Метод химического анализа. Общие указания.

3. Сущность метода

Разложение навески пробы обработкой соляной и азотной кислотами.

Отфильтровывание нерастворимого остатка после выпаривания, сохранение фильтрата в качестве основного раствора. Прокаливание фильтра с нерастворимым остатком. Обработка фтористоводородной и серной кислотами. Сплавление со смесью для плавления. Растворение плава в соляной кислоте и объединении полученного раствора с основным раствором.

Распыление раствора в пламени атомно-абсорбционного спектрометра, используя воздушно-ацетиленовую горелку для определения меди, свинца и цинка и оксид азота-ацетиленовую горелку для алюминия.

Сравнение полученных величин абсорбции с величинами абсорбции градуировочных растворов.

4. Реактивы

4.1. Смесь для сплавления: 3 части карбоната калия и 1 часть борной кислоты.

4.2. Азотная кислота, ρ 1,40 г/см^3.

4.3. Серная кислота, ρ 1,84 г/см^3.

4.4. Серная кислота, ρ 1,19 г/см^3.

4.5. Фтористоводородная кислота, 40 % (m/m), ρ 1,14 г/см^3.

4.6. Соляная кислота, раствор 1:1.

4.7. Соляная кислота, раствор 1:50.

4.8. Алюминий, стандартный раствор, соответствующий 1 г Al на 1 дм^3.

Растворяют 0,5000 г, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 1 мг Al.

4.9. Свинец, стандартный раствор, соответствующий 1 г Pb на 1 дм^3.

Растворяют 10000 г свинца высокой чистоты (чистота 99,999 %) в 10 см^3 азотной кислоты (п. 4.2), разбавленной 1:4, при нагревании. После растворения охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 1 мг Pb.

4.10. Свинец, стандартный раствор, соответствующий 0,05 г Pb на 1 дм^3.

Переводят 25 см^3 стандартного раствора свинца (п. 4.9) в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 0,05 мг Pb.

4.11. Медь, стандартный раствор, соответствующий 0,01 г на 1 дм^3.

Растворяют 0,1000 г меди высокой чистоты (чистота 99,99 %) в 5 см^3 азотной кислоты (п. 4.2) при нагревании. После растворения охлаждают раствор, переводят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 0,1 мг Cu.

4.12. Цинк, стандартный раствор, соответствующий 0,1 г Zn на 1 дм^3.

Растворяют 0,1000 г цинка высокой чистоты (чистота 99,99 %) в 10 см^3 соляной кислоты (п. 4.6) при нагревании. После растворения охлаждают раствор, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого стандартного раствора содержит 0,1 мг Zn.

4.13. Фоновый раствор.

В стакан вместимостью 1500 см³ помещают 12,50 г марганца высокой чистоты и 1,25 г железа высокой чистоты и растворяют в 625 см³ соляной кислоты (п. 4.6) и 25 см³ азотной кислоты (п. 4.2) при нагревании. Добавляют 18,75 г карбоната калия и 6,25 г борной кислоты и нагревают до растворения. Охлаждают раствор, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой и перемешивают.

Примечание. Фоновый раствор не должен содержать определяемых элементов.

4.14. Градуировочные растворы меди, свинца, цинка и алюминия.

Из стандартных растворов меди (п. 4.11), свинца (пп. 4.9, 4.10), цинка (п. 4.12) и алюминия (п. 4.8) приготавливают градуировочные растворы следующим образом: к каждой из серии мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 40 см³ фонового раствора (п. 4.13). Добавляют объемы в соответствии с табл. 1 стандартных растворов меди (п. 4.11), свинца (пп. 4.9, 4.10), цинка (п. 4.12) и алюминия (п. 4.8). Разбавляют до метки водой и перемешивают (см. примечание к табл. 8).

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Платиновый тигель

5.2. Атомно-абсорбционный спектрометр, снабженный воздушно-ацетиленовой и оксид азота-ацетиленовой горелками.

Атомно-абсорбционный спектрометр, используемый в данном методе, должен удовлетворять следующим требованиям:

1) минимальная чувствительность: абсорбция градуировочного раствора с наибольшей концентрацией (п. 4.14) должна быть не менее 0,3;

2) линейность графика—наклон градуировочного графика, охватывающего 20 % диапазона концентраций (выраженного через изменение абсорбции), должен составлять не менее 0,7 от величины наклона градуировочного графика, охватывающего нижние 20 % диапазона концентраций;

3) минимальная стабильность — среднеквадратические отклонения значений абсорбции наиболее концентрированного раствора градуировочного графика и раствора с нулевой концентрацией, вычисленные по отношению к среднему значению абсорбции наиболее концентрированного раствора, рассчитанные каждое по достаточному количеству повторных измерений, не должны превышать 1,5 и 0,5 % соответственно.

Рекомендуется применять атомно-абсорбционный спектрометр с ленточным самописцем и/или цифровым считывающим устройством, способным измерять абсорбцию при следующих длинах волн:

Алюминий — 309,3 нм;
Медь — 324,8 нм;
Свинец — 283,3 нм;
Цинк — 213,8 нм.

6. Отбор проб

Отбор проб производят по ИСО 4296/1, подготовку проб — по ИСО 4296/2.

7. Выполнение определения

7.1. Меры безопасности

При зажигании горелки и использовании оксид азота-ацетиленового пламени следует соблюдать инструкции изготовителя во избежание опасности взрыва во время работы с зажженной горелкой и применять защитные очки с темным стеклом.

Таблица 8

Al		Cu		Pb				Zn	
Стандартный раствор 1 мг/см³ (п. 4.8), см³	Содержание в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 0,1 мг/см³ (п. 4.11), см³	Содержание в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 1 мг/см³ (п. 4.9), см³	Содержание в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 0,05 мг/см³ (п. 4.10), см³	Содержание в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 0,1 мг/см³ (п. 4.12), см³	Содержание в градуировочном растворе, мкг/см³
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	10	1,0	1,0	1,0	10	1,0	0,5	1,0	1,0
2,5	25	2,5	2,5	2,5	25	2	1	1,5	1,5
5,0	50	5,0	5,0	5,0	50	6	3	2,0	2,0
10,0	100	7,5	7,5	7,5	75	14	7	2,5	2,5
15,0	150	10,0	10,0	10,0	100	20	10	3,0	3,0

Примечание. Определяемый диапазон элементов может быть различным для различных приборов. Следует принимать во внимание требования п. 5.2. При использовании высокочувствительных приборов можно использовать меньшее количество стандартного раствора или более разбавленный стандартный раствор.

7.2. **Навески пробы**

Взвешивают приблизительно 2 г анализируемой пробы.

7.3. **Определения**

7.3.1. Разложение навески

Навеску пробы (п. 7.2) помещают в стакан вместимостью 200 см³, увлажняют водой, растворяют в 40 см³ соляной кислоты (п. 4.6) при нагревании, поддерживая объем постоянным путем добавления воды.

После разложения навески добавляют 2 см³ азотной кислоты (п. 4.2), кипятят раствор до прекращения выделения паров оксидов азота, затем выпаривают раствор досуха. Добавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.4) к сухому остатку и выпаривают досуха снова. Вновь растворяют соли нагреванием с 10 см³ соляной кислоты (п. 4.4) и добавляют 20 см³ горячей воды. Отфильтровывают остаток на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы (предварительно обработанный горячей соляной кислотой (п. 4.7) и водой). Тщательно удаляют все прилипшие частицы с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником и обмыванием стакана водой. Промывают фильтр с нерастворимым остатком горячей соляной кислотой (п. 4.7), затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Сохраняют фильтрат в качестве основного раствора.

7.3.2. Обработка нерастворимого остатка

Помещают фильтр с нерастворимым остатком в платиновый тигель (п. 5.1). Прокаливают фильтр и нерастворимый остаток при температуре менее 600 °С. Охлаждают, увлажняют двумя или тремя каплями воды, добавляют 1 см³ серной кислоты (п. 4.3) и от 5 до 10 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.5). Выпаривают медленно для удаления двуокиси кремния и затем нагревают до паров для удаления избытка серной кислоты. Прокаливают при температуре примерно 600 °С. Охлаждают, прибавляют 2,0 г смеси для сплавления (п. 4.1) к остатку и сплавляют в муфельной печи или с помощью горелки Меккера, затем нагревают при 1000 °С в течение 5 мин.

Охлаждают, помещают тигель с плавом в первоначальный стакан вместимостью 200 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.6) и растворяют плав при нагревании. Удаляют тигель из стакана, обмывают водой (объем раствора не должен превышать 50 см³).

Объединяют полученный раствор с основным раствором (п. 7.3.1), фильтруют, если необходимо, через фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы (предварительно промытой горячей соляной кислотой (п. 4.7) и водой).

7.3.3. Подготовка анализируемого раствора

Переводят раствор (п. 7.3.2) в мерную колбу вместимостью 200 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Используют этот раствор для определения содержания алюминия до 1,50 % (*m*/*m*), меди до 0,1 % (*m*/*m*), цинка до 0,025 % (*m*/*m*) и цинка при любых содержаниях.

При содержании алюминия выше 1,5 % (*m*/*m*), цинка выше 0,025 % (*m*/*m*) и меди выше 0,1 % (*m*/*m*) переводят аликвотную часть этого раствора (см. табл. 9) в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют соответствующее количество фонового раствора (п. 4.13), разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для подготовки раствора контрольного опыта растворяют 1 г марганца высокой чистоты и 0,1 г железа высокой чистоты в 40 см³ соляной кислоты (п. 4.6) в стакане вместимостью 200 см³. Проводят раствор контрольного опыта через все стадии анализа.

7.3.4. Настройка атомно-абсорбционного спектрометра

Оптимизируют показания прибора, как указано в п. 5.2. Устанавливают длину волны для алюминия (309,2 нм), меди (324,8 нм), свинца (283,3 нм) или цинка (213,8 нм) для получения минимальной абсорбции. Для определения меди, свинца и цинка используют смесь газов оксид азота-ацетилен (с соответствую-

щей горелкой). После 10-минутного предварительного нагревания горелки настраивают горелку и регулируют подачу топлива с целью получения максимальной абсорбции для градуировочного раствора с наибольшей концентрацией (см. п. 4.14).

Распыляют воду и градуировочный раствор до получения стабильных показаний, затем устанавливают нуль прибора по воде.

Таблица 9

Элемент	Ожидаемое содержание элемента в пробе, % (m/m)	Аликвотная часть, см³	Фоновый раствор (п. 4.13). Добавляемый объем, см³	Содержание элемента в анализируемом растворе, мкг/см³
Al	От 0,1 до 1,5	—	—	От 10 до 150
	» 1,5 » 3,5	50	20	» 75 » 150
	» 3,0 » 4,0	25	30	» 75 » 100
Zn	От 0,005 до 0,25	—	—	От 0,5 до 2,5
	» 0,025 » 0,05	50	20	» 1,25 » 2,5
	» 0,05 » 0,01	20	32	» 1,0 » 2,0
	» 0,1 » 0,25	10	36	» 1,0 » 2,5
Cu	От 0,006 до 0,1	—	—	От 0,5 до 10
	» 0,1 » 1,0	10	36	» 1,0 » 10

7.3.5. Спектроскопические измерения

Распыляют воду до получения исходного показания.

Распыляют градуировочные растворы и анализируемый раствор в порядке увеличения абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта, нулевого градуировочного раствора и анализируемого раствора. После получения устойчивого показания для каждого раствора записывают показания. Распыляют воду между каждым градуировочным и анализируемым раствором. Повторяют измерения еще не менее двух раз. В случае необходимости переводят среднее значение показаний для каждого градуировочного раствора в абсорбцию. Получают чистую абсорбцию каждого градуировочного раствора, вычитая среднюю абсорбцию нулевого градуировочного раствора. Таким же образом получают чистую абсорбцию анализируемого раствора, вычитая абсорбцию раствора контрольного опыта.

Строят градуировочные графики зависимости значений чистой абсорбции градуировочных растворов от масс Al, Cu, Pb, Zn в микрограммах на миллилитр.

По градуировочному графику находят значения чистой абсорбции анализируемого раствора Al, Cu, Pb, Zn в микрограммах на миллилитр.

8. Выражение результатов

8.1. Расчет

Содержания алюминия, меди, свинца или цинка $X_{Al,\ Cu,\ Pb,\ Zn}$ в процентах по массе вычисляют по формуле

$$X_{Al,Cu,Pb,Zn} = \frac{C \cdot V}{m_1 \cdot 10^4} \cdot K,$$

где C — концентрация алюминия, меди, свинца или цинка в анализируемом растворе, полученная по градуировочному графику, мкг/см³;

V — конечный объем анализируемого раствора, см³;

m_1 — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания алюминия, меди, свинца или цинка на сухую основу.

8.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 10—12.

Таблица 10

Для содержания меди и свинца

Содержание меди или свинца, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
От 0,005 до 0,01	0,004	0,003
» 0,01 » 0,02	0,006	0,005
» 0,02 » 0,05	0,008	0,007
» 0,05 » 0,10	0,015	0,015
» 0,10 » 0,20	0,025	0,020
» 0,20 » 0,50	0,040	0,030
» 0,50 » 1,0	0,050	0,040

Таблица 11

Для содержания цинка

Содержание цинка, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
От 0,005 до 0,01	0,004	0,003
» 0,01 » 0,02	0,006	0,005
» 0,02 » 0,05	0,008	0,007
» 0,05 » 0,10	0,015	0,010
» 0,10 » 0,25	0,025	0,020

Таблица 12

Для содержания алюминия

Содержание алюминия, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
От 0,10 до 0,20	0,025	0,02
» 0,20 » 0,50	0,04	0,03
» 0,50 » 1,0	0,05	0,04
» 1,0 » 2,0	0,07	0,06
» 2,0 » 4,0	0,15	0,10

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Н. Н. Шавкунова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 19.07.90 № 2218**

3. **Срок первой проверки — 1994 г.**
Периодичность проверки — 5 лет

4. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4521—84**

5. **Стандарт соответствует ИСО 5889—83 в части атомно-абсорбционного метода и ИСО 4294—84 в части экстракционно-фотометрического метода**

6. **Взамен ГОСТ 22772.9—85**

7. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2; 3.2	ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 859—78	2.2; 3.2; 4.2	ГОСТ 10652—73	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2; 4.2	ГОСТ 16598—80	1.2
ГОСТ 3652—69	3.2	ГОСТ 18300—87	3.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 3.2	ГОСТ 20288—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 22772.0—77	1.1
ГОСТ 4221—76	4.2	ГОСТ 22772.1—77	2.4.1; 3.4.1; 4.4.1
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2	ГОСТ 22772.8—90	1.3
ГОСТ 6008—82	4.2	ИСО 4296/1—84	Приложение 1
ГОСТ 6563—75	2.2; 3.2; 4.2	ИСО 4296/2—83	Приложение 1
ГОСТ 8864—71	2.2	ИСО 4297—78	Приложения 1 и 2
ГОСТ 9656—75	4.2		

gost.e-ecolog.ru