МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.3:546.811.06:006.354

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения олова

ГОСТ 13938.8—78

Copper. Methods for determination of tin

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает полярографический и фотометрический методы определения олова в меди марок в соответствии с ГОСТ 859, за исключением М00к, М00б и при массовой доле олова от 0,0005 до 0,08 %.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

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

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
(при массовой доле олова от 0,0005 до 0,06 %)

2.1. Сущность метода без осаждения олова с гидроокисью железа

Метод основан на полярографическом определении олова в щавелевокислом электролите, содержащем метиленовый голубой в интервале потенциалов от минус 0,65 до минус 1,0 В относительно донной ртути. При этом олово в виде щавелевокислого комплекса реагирует на ртутном электроде, а медь выпадает в осадок в виде малорастворимого оксалата меди и не мешает определению олова.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф с наложением переменного напряжения.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

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

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, 1 М раствор.

Метиленовый голубой (МГ), раствор 3,7 г/дм^3.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Азот в баллоне по ГОСТ 9293.

Олово по ГОСТ 860, марка 01.

Растворы олова.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г мелко измельченного олова растворяют в 10 см^3 серной кислоты, нагревают до полного растворения олова, охлаждают, приливают 180 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают, переносят раствор в колбу вместимостью 1 дм^3, доливают раствор до метки водой и перемешивают.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

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

1 см³ раствора содержит 0,1 мг олова.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9.

1 см³ раствора содержит 0,01 мг олова.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску меди массой 0,50 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стакана раствором серной кислоты, разбавленной 1:9, снова нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают и обмывают стенки стакана серной кислотой, разбавленной 1:9. Раствор выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты (не пересушивая), приливают 25 см³ горячего раствора щавелевой кислоты. Раствор кипятят в течение 3—5 мин и оставляют на 20 мин для осаждения щавелевокислой меди. Затем раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ с раствором щавелевой кислоты. Прибавляют 1,5 см³ раствора метиленового голубого, доливают до метки раствором щавелевой кислоты и перемешивают. Раствор с осадком помещают в сухой стакан и после отстаивания осадка часть раствора декантируют в сосуд для пропускания азота; раствор продувают азотом в течение 15 мин и переносят в электролизер. Раствор полярографируют при потенциалах от минус 0,65 до минус 1,0 В. Потенциал полуволны — минус 0,9 В (донная ртуть).

Расчет проводят методом добавок. Для этого часть раствора Б олова выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты, не пересушивая. Остаток растворяют в 10 или 20 см³ анализируемого раствора, перемешивают, переносят в сосуд для пропускания азота, продувают азотом в течение 15 мин и полярографируют, как описано выше. Вычисление результатов определения проводят, как указано в п. 4.1.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.4. Сущность метода с осаждением олова с гидроокисью железа

Метод основан на полярографическом определении олова в щавелевокислом электролите, содержащем метиленовый голубой, в интервале потенциалов от минус 0,65 до минус 1 В относительно донной ртути. Олово от меди отделяют соосаждением с гидроокисью железа (III).

2.5. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока со всеми принадлежностями.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1:9.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, 1 М раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, растворы 1:1 и 1:19.

Квасцы железоаммонийные по НТД, 1,75 %-ный раствор.

Метиленовый голубой, 0,37 %-ный раствор.

Азот в баллоне по ГОСТ 9293.

Олово по ГОСТ 860, марка 01.

Растворы олова.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,001 г олова растворяют в 10 см³ серной кислоты при нагревании. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки раствором серной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг олова.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором серной кислоты и перемешивают; готовят непосредственно перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг олова.

Ртуть по ГОСТ 4658.

2.6. Проведение анализа

2.6.1. Навеску меди массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 15 см³ соляной кислоты и 2 см³ азотной кислоты. При нагревании удаляют окислы азота. К раствору добавляют воду до 200 см³, 2 см³ раствора железоаммонийных квасцов и нагревают до температуры 60—70 °С. Затем добавляют раствор аммиака (1:1) до выпадания осадка гидроокиси железа и перехода меди в комплексный аммиакат. Через 1 ч раствор фильтруют через фильтр средней плотности и осадок 5 раз промывают раствором аммиака (1:19). Осадок на фильтре растворяют в 25 см³ горячего раствора щавелевой кислоты, прибавляя ее небольшими порциями. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³. Фильтр промывают раствором щавелевой кислоты. К раствору добавляют 1,5 см³ раствора метиленового голубого, доливают до метки раствором щавелевой кислоты и перемешивают. Часть этого раствора помещают в сосуд для полярографирования и удаляют воздух

азотом в течение 10—15 мин. Раствор полярографируют при потенциалах от минус 0,65 до минус 1 В относительно донной ртути.

Параллельно проводят контрольные опыты. Среднее значение высот пиков, полученных при полярографировании растворов контрольных опытов, вычитают из значений высот пиков, полученных при полярографировании анализируемого раствора.

Массу олова находят по градуировочному графику.

2.6.2. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью по 400 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см³ раствора Б при массовой доле олова от 0,0005 до 0,006 % или 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 см³ раствора А при массовой доле олова от 0,005 до 0,06 %. К растворам добавляют 200 см³ воды, 2 см³ раствора сернокислого аммония железа и далее поступают, как указано в п. 2.6.1.

По полученным значениям высот пиков и соответствующим им содержаниям олова строят градуировочный график.

2.4—2.6. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
(при массовой доле олова 0,0005 до 0,08 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения олова (IV) с фенилфлуороном после отделения олова от мешающих элементов экстракцией хлороформом в виде купфероната или соосаждением с гидроокисью железа (III). Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 510 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы 1:1 и 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:9.

Кислота хлорная.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, 10 %-ный раствор.

N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин аммонийная соль по НТД, 2 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Хлороформ, перегнанный.

Кислота винная по ГОСТ 5817, 50 %-ный раствор.

Кислота аскорбиновая, 10 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и растворы 1:1 и 1:50.

Бром по ГОСТ 4109, насыщенный водный раствор (бромная вода).

Квасцы железоаммонийные по НТД, 1,75 %-ный раствор.

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

0,5 г желатина помещают в стакан вместимостью 150 см³, прибавляют 20 см³ воды и оставляют для набухания. Затем прибавляют 70 см³ воды, нагретой до температуры 70—80 °С, нагревают до кипения и охлаждают. Раствор доливают до 100 см³ водой и перемешивают.

Спирт этиловый 96 %-ный.

Фенилфлуорон (2, 3, 7-тригидрокси-9-фенил-6-флуорон), 0,03 %-ный спиртовой раствор, содержащий 1 см³ раствора серной кислоты (1:1) в 100 см³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Олово по ГОСТ 860, марка 01.

Растворы олова стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,001 г олова растворяют в 10 см³ серной кислоты при нагревании. Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки раствором серной кислоты 1:9 и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг олова.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором серной кислоты (1:9) и перемешивают; готовят непосредственно перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг олова.

Бумага индикаторная конго.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску меди массой 5,0 г растворяют в 75 см³ соляной кислоты в присутствии 1 г хлористого натрия. Постепенно прибавляют 20 см³ перекиси водорода, не допуская бурной реакции. Избыток перекиси водорода удаляют кипячением. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу

вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Содержание олова в полученном растворе определяют, как указано в пп. 3.3.2 и 3.3.3 или 3.3.4.

3.3.2. 50 см³ раствора при массовой доле олова от 0,005 до 0,006 % или 5 см³ раствора при массовой доле олова от 0,005 до 0,06 % помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³. В случае применения 5 см³ раствора доливают раствором соляной кислоты до 50 см³. К раствору в делительной воронке прибавляют 50 см³ раствора тиомочевины и перемешивают. Затем прибавляют 5 см³ раствора N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин аммонийной соли, перемешивают и через 2 мин экстрагируют оловокупфероновый комплекс 10 см³ хлороформа, встряхивая содержимое в течение 2 мин. Органический слой помещают в делительную воронку вместимостью 100 см³. Экстракцию проводят два раза. Объединенные экстракты промывают дважды 5 см³ раствора серной кислоты 1:9. Экстракт помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора серной кислоты (1:1), 5 см³ раствора азотной кислоты, 2 см³ хлорной кислоты и раствор упаривают на песчаной бане до объема 1 см³.

После охлаждения добавляют 2 см³ воды, 1,0 см³ раствора железоаммонийных квасцов и 0,3 см³ раствора винной кислоты. Раствор нейтрализуют раствором аммиака 1:1 по индикаторной бумаге конго и помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³. К раствору добавляют 1,6 см³ раствора серной кислоты (1:1) и бромную воду до желтой окраски.

Через 5 мин добавляют по каплям раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора и в избыток 1 см³. Через 5 мин добавляют 2,5 см³ раствора желатина, 5,0 см³ раствора фенилфлуорона и доливают раствор водой до метки. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 510 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу олова находят по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 3.3.4.

3.3.3. Для отделения олова соосаждением с гидроокисью железа помещают 50 см³ раствора, полученного в п. 3.3.1, при массовой доле олова от 0,006 % или 5 см³ раствора при массовой доле олова выше 0,006 % в стакан вместимостью 400 см³ и доливают водой до 200 см³. К раствору прибавляют 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и нагревают до температуры 60—70 °С. При постоянном перемешивании прибавляют водный аммиак в таком количестве, чтобы вся медь перешла в комплексное соединение, и в избытке 5 см³. Через 15 мин осадок фильтруют на фильтр средней плотности. Стенки стакана дважды обмывают горячим раствором аммиака (1:50).

Фильтр с осадком промывают 5—6 раз этим же раствором аммиака. Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором проводили осаждение гидроокисей, прибавляют 10 см³ раствора серной кислоты (1:1), 150 см³ воды и переосаждают гидроокиси. Осадок фильтруют на тот же фильтр и промывают 2 раза горячим раствором аммиака (1:50). Осадок гидроокисей смывают с фильтра в стакан, в котором проводили переосаждение, фильтр промывают несколько раз 20 см³ горячего раствора серной кислоты (1:9), собирая раствор в стакан с осадком. К раствору прибавляют 5 см³ раствора серной кислоты (1:1), 5 см³ азотной кислоты, 2 см³ хлорной кислоты. Растворы упаривают на песчаной бане до объема 1 см³.

После охлаждения добавляют 2 см³ воды и 0,3 см³ раствора винной кислоты, нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге конго и далее поступают, как указано в п. 3.3.4.

3.3.4. Для построения градуировочного графика в пять из шести мерных колб вместимостью по 25 см³ помещают 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 см³ раствора Б. Во все колбы прибавляют по 1,0 см³ раствора железоаммонийных квасцов, 0,3 см³ раствора винной кислоты, нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге конго и далее поступают, как указано в п. 3.3.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий раствор Б.

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

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

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю олова (X) в процентах при полярографическом определении и расчете методом добавок вычисляют по формуле

$$X = \frac{H \cdot V}{K \cdot m \cdot 10000},$$

где H — высота волны олова, полученная при полярографировании анализируемого раствора, мм;

V — объем анализируемого раствора, см³;

m — масса навески меди, г;

K — величина отношения высоты волны добавленного раствора Б олова к его концентрации, мм/мг/дм^3.

Величину K находят следующим образом: полярографируют анализируемый раствор меди с добавкой раствора Б олова, из полученной высоты (H_1) вычитают высоту волны, соответствующую содержанию олова в анализируемом растворе меди (H), и делят на концентрацию (мг/дм^3).

$$K = \frac{H_1 - H}{C}.$$

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.1.1. Массовую долю олова (X) в процентах при полярографическом определении с построением градуировочного графика (п. 2.6.1) вычисляют по формуле

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

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

m — масса навески меди, г.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4.2. Массовую долю олова (X) в процентах при фотометрическом определении вычисляют по формуле

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

где V — объем анализируемого раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 — масса олова, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески меди, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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

Массовая доля олова, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	анализов
От 0,0005 до 0,0025 включ.	0,0003	0,0005
Св. 0,0025 » 0,0060 »	0,0007	0,0010
» 0,006 » 0,020 »	0,002	0,003
» 0,020 » 0,060 »	0,004	0,006

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.4. При разногласиях в оценке массовой доли олова применяют фотометрический метод.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

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

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

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13938.8—68**

4. **Стандарт соответствует стандарту ИСО 4751—84**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 859—78	Вводная часть
ГОСТ 860—75	2.2; 2.5; 3.2
ГОСТ 3118—77	2.5; 3.2
ГОСТ 3760—79	2.5; 3.2
ГОСТ 4109—79	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 2.5; 3.2
ГОСТ 4233—77	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 2.5; 3.2
ГОСТ 4658—73	2.2; 2.5
ГОСТ 5817—77	3.2
ГОСТ 6344—73	3.2
ГОСТ 9293—74	2.2; 2.5
ГОСТ 10929—76	3.2
ГОСТ 11293—89	3.2
ГОСТ 13938.1—78	1
ГОСТ 22180—76	2.2; 2.5

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

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (ноябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в мае 1982 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 8—82, 8—85, 7—88)**

Редактор *Л.И.Нахимова*
Технический редактор *Л.А.Кузнецова*
Корректор *Н.Л.Шнайдер*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 26.11.99. Подписано в печать 24.12.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,60. Тираж 147 экз. С 4125. Зак. 1058.

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

gost.e-ecolog.ru