УДК 669.15'27—198:546.56.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВОЛЬФРАМ

Методы определения меди

Ferrotungsten.
Methods for determination of copper content

ГОСТ 14638.9—84

(СТ СЭВ 4043—83)

ОКСТУ 0809

Взамен ГОСТ 14638.9—69

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 мая 1984 г. № 1698 срок действия установлен

с 01.07.85
до 01.07.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический, полярографический и атомно-абсорбционный методы определения в ферровольфраме массовой доли меди в диапазоне от 0,01 до 0,4%.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4043 83.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа - по ГОСТ 13020.0 -75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия, окрашенного в коричневый цвет, и измерении его оптической плотности на спектрофотометре при длине волны 453 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 400—480 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 50.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845—79, 50%-ный раствор.

Крахмал по ГОСТ 10163—76, свежеприготовленный 0,25%-ный раствор.

Желатин по ГОСТ 23058—78, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, 0,1%-ный раствор.

Медь металлическая по ГОСТ 859—78.

Стандартные растворы меди.

Раствор А: 0,1000 г металлической меди растворяют при нагревании в 10 см³ разбавленной азотной кислоты. Добавляют 30 см³ разбавленной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Соли растворяют в 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация меди в растворе А равна 0,0001 г/см³.

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

Массовая концентрация меди в растворе Б равна 0,00001 г/см³; готовят в день применения.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Массу навески ферровольфрама устанавливают в зависимости от ожидаемой массовой доли меди в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора пробы, см³
От 0,01 до 0,05 включ.	1,0	20
Св. 0,05 » 0,1 »	1,0	10
» 0,1 » 0,2 »	0,5	10
» 0,2 » 0,4 »	0,2	10

Навеску помещают в фарфоровый тигель и прокаливают 2 ч при температуре 800° С. Во время прокаливания содержимое тигля 2—3 раза перемешивают. Прокаленный осадок переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 60 см³ соляной кислоты и выпаривают раствор до объема 10—15 см³, затем приливают 10 см³ азотной кислоты и снова выпаривают раствор до объ-

ема 10—15 см³. Приливают 100 см³ горячей воды и нагревают раствор до кипения. Осадку вольфрамовой кислоты дают отстояться в течение 2 ч.

При анализе алюминотермического ферровольфрама навеску помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 см³ азотной кислоты, 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, 10 см³ серной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Соли растворяют в 20 см³ воды. Раствор переносят в стакан вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ горячей воды и нагревают до кипения. Осадку вольфрамовой кислоты дают отстояться в течение 2 ч.

После разложения навески любым из вышеуказанных способов раствор фильтруют в колбу через плотный фильтр, осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей разбавленной соляной кислотой и отбрасывают.

К фильтрату приливают 10 см³ серной кислоты (в случае анализа алюминотермического ферровольфрама серную кислоту не приливают) и выпаривают содержимое колбы до появления паров серной кислоты. Ополаскивают стенки колбы водой и снова выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, приливают 20 см³ воды, нагревают до растворения солей и переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, после чего доливают до метки водой и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотные части раствора в соответствии с табл. 1. В каждую мерную колбу приливают по 5 см³ раствора виннокислого калия-натрия, по 5 см³ раствора крахмала или желатина, по 10 см³ аммиака. Содержимое колб охлаждают, в одну из колб добавляют 4 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают колбы до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 453 нм или на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 400—480 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор второй колбы, не содержащей раствора диэтилдитиокарбамата натрия. По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта, из значения оптической плотности раствора пробы находят массу меди по градуировочному графику.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 3,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00003; 0,00006; 0,00008; 0,00010 и 0,00012 г меди. В седьмую колбу стандартный раствор не помещают. Во все колбы добавляют по 5 см³ раствора виннокис-

лого калия-натрия, по 5 см³ раствора крахмала или желатина и по 10 см³ аммиака. Содержимое колб охлаждают, приливают до 4 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 453 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 400—480 нм. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора меди. По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,007
Св. 0,02 » 0,05 »	0,01
» 0,05 » 0,1 »	0,02
» 0,1 » 0,2 »	0,03
» 0,2 » 0,4 »	0,04

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на полярографировании меди на аммиачно-хлоридном фоне при потенциале восстановления минус 0,35 В относительно ртутного анода. Режим полярографирования — переменнотоковый или осциллографический.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменнотоковый или осциллографический со всеми принадлежностями.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

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

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77.

Желатин по ГОСТ 23058—78, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Медь металлическая по ГОСТ 859—78.

Стандартный раствор меди: 0,1000 г меди при нагревании растворяют в 15 $см^3$ азотной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация меди в стандартном растворе равна 0,0001 $г/см^3$.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,5 г при массовой доле меди 0,01—0,1% и массой 0,25 г при массовой доле меди свыше 0,1% помещают в платиновую чашку, прибавляют 5—10 $см^3$ раствора фтористоводородной кислоты, 20 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения навески приливают 10 $см^3$ серной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться 3—5 мин. Содержимое чашки охлаждают, приливают 25 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей и переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. К полученному раствору прибавляют 3 г хлористого аммония, приливают при непрерывном перемешивании 30 $см^3$ аммиака и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5 $см^3$ раствора желатина (в случае переменнотокового режима желатин не добавляют), доводят объем раствора до метки водой и перемешивают. Аммиачный раствор отфильтровывают через фильтр средней плотности в сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают. К фильтрату прибавляют 1 г сернистокислого натрия и оставляют на 10 мин, периодически перемешивая.

Часть раствора наливают в электролизер и полярографируют при потенциале восстановления минус 0,35 В относительно ртутного анода.

Одновременно с проведением анализа в тех же условиях проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов медью.

3.3.2. Массовую долю меди определяют методом сравнения со стандартным образцом или методом добавок.

3.3.2.1. При применении метода сравнения одновременно с проведением анализа испытуемых проб по п. 3.3.1 проводят анализ стандартного образца, близкого по составу и массовой доле меди.

3.3.2.2. При применении метода добавок к навеске пробы добавляют такое количество стандартного раствора меди, при котором масса добавки меди составляла не менее половины массы меди в анализируемой пробе. Далее анализ проводят по п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю меди в процентах вычисляют по формулам:

для метода сравнения (X)

$$X = \frac{c \cdot h}{h_1},$$

где c — массовая доля меди в стандартном растворе, %;

h — высота пика анализируемой пробы, мм;

h_1 — высота пика стандартного образца, мм;

для метода добавок (X_1)

$$X_1 = \frac{h_2 \cdot m_2}{(h_3 - h_2) \cdot m} \cdot 100,$$

где h_2 — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы без добавки стандартного раствора меди, мм;

h_3 — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора меди, мм;

m_2 — масса меди в добавленном стандартном растворе меди, г;

m — масса навески пробы, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении поглощения меди при резонансной линии 324,7 нм в пламени ацетилен-воздух. Определение меди проводят методом добавок.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

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

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Стандартные растворы меди.

Раствор А: 0,1000 г металлической меди растворяют при нагревании в 10 см³ разбавленной азотной кислоты. Добавляют 30 см³ серной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Соли растворяют в 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация меди в растворе А равна 0,0001 г/см³.

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

Массовая концентрация меди в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,5 г помещают в фарфоровый тигель и прокаливают 2 ч при температуре 800° С. Во время прокаливания содержимое тигля 2—3 раза перемешивают. Прокаленный осадок переносят в стакан вместимостью 250 см³, приливают 60 см³ соляной кислоты и выпаривают раствор до объема 10—15 см³, затем приливают 10 см³ азотной кислоты и снова выпаривают раствор до объема 10—15 см³. Приливают 10 см³ разбавленной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Стенки стакана ополаскивают водой и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты. Приливают воды до объема 90 см³ и нагревают раствор до кипения. Охлажденный раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Осадку вольфрамовой кислоты дают отстояться в течение 2 ч.

При анализе алюминотермического ферровольфрама навеску массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 см³ азотной кислоты, 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, 10 см³ разбавленной серной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Стенки чашки ополаскивают водой и снова выпаривают до паров серной кислоты. Соли растворяют в 20 см³ воды, раствор переносят в стакан вместимостью 250 см³, приливают горячей воды до объема 90 см³ и нагревают до кипения. Охлажденный раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Осадку вольфрамовой кислоты дают отстояться в течение 2 ч.

После разложения навески любым из вышеуказанных способов раствор фильтруют через плотный фильтр в сухой стакан вместимостью 100 см³, отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный раствор вводят распылением в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 324,7 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена.

Одновременно с проведением анализа в тех же условиях проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов медью.

4.3.2. Массовую долю меди определяют методом добавок. Для этого к раствору пробы, полученному после разложения одним из вышеуказанных способов, добавляют такое количество стандартного раствора меди, при котором масса добавки меди составляла не менее половины массы меди в анализируемой пробе. Затем приливают 10 см³ разбавленной серной кислоты и раствор выпа-

ривают до паров серной кислоты. Далее анализ проводят по п. 4.3.1.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m(D-D_1)}{(D_2-D)\cdot m_1} \cdot 100,$$

где m — масса меди в добавленном стандартном растворе, г;

D — значение атомного поглощения раствора пробы;

D_1 — значение атомного поглощения раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов медью;

D_2 — значение атомного поглощения раствора пробы с добавлением стандартного раствора;

m_1 — масса навески пробы, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 14638.9—84 Ферровольфрам. Методы определения меди

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.10.89 № 3261

Дата введения 01.07.90

Раздел 1. Заменить ссылки: ГОСТ 13020.0—75 на ГОСТ 27349—87, ГОСТ 6613—73 на ГОСТ 6613—86.

Пункт 2.2. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %»; «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,25 %»; «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %»; «0,1 % ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,1 %».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли меди приведены в табл. 2.

(Продолжение см. с. 68)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.9–84)

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения
От 0,01 до 0,02 включ.	0,06	0,007	0,006	0,007	0,004
Св. 0,02 » 0,05 »	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
» 0,2 » 0,4 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02

(Продолжение см. с. 69)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.9—84)

Пункт 3.2. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %».

Пункты 3.4.2, 4.4.2 изложить в новой редакции: «Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли меди приведены в табл. 2».

(ИУС № 2 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru