ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55685— 2013

МЕДЬ ЧЕРНОВАЯ

Методы анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Уральский научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых» (ОАО «Уралмеханобр»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2013 г. № 1328-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 3
4 Общие требования 3
5 Методы измерений массовой доли меди 4
6 Метод измерений массовой доли сурьмы 9
7 Метод измерений массовой доли висмута 12
8 Методы измерений массовой доли никеля 15
9 Методы измерений массовых долей золота и серебра 19
10 Метод измерений массовой доли мышьяка 26
11 Методы измерений массовой доли серы 29
12 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли свинца 32
13 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей сурьмы, мышьяка, олова, висмута, никеля, железа, свинца, цинка, серы, селена, теллура с искровым возбуждением и фотоэлектрической регистрацией спектра 34
14 Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей платины и палладия 37
15 Атомно-абсорбционной метод измерений массовой доли палладия 42
16 Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей мышьяка, висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова и цинка 45
17 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей мышьяка, никеля, сурьмы, висмута, свинца с дуговым источником возбуждения 49
18 Атомно-абсорбционный метод измерений массовых долей никеля, сурьмы и свинца 52
Библиография 56

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МЕДЬ ЧЕРНОВАЯ

Методы анализа

Blister copper.
Methods of analysis

Дата введения — 2014—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает:
- общие требования к методам анализа черновой меди всех марок;
- методы измерений массовых долей меди и примесей в черновой меди.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859—2001 Медь. Марки

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 1027—67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973—77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2062—77 Реактивы. Кислота бромистоводородная. Технические условия

ГОСТ 2713—74 Соль бертолетова техническая. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652—69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4109—79 Реактивы. Бром. Технические условия

ГОСТ 4110—75 Реактивы. Висмут (III) азотнокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 4147—74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4159—79 Реактивы. Йод. Технические условия

ГОСТ 4160—74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4197—74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4465—74 Реактивы. Никель (II) сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4520—78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 4689—94 Изделия огнеупорные периклазовые. Технические условия

ГОСТ 5100—85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 5817—77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия

ГОСТ 5828—77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия

ГОСТ 5845—79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 6344—73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6691—77 Реактивы. Карбамид. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6835—2002 Золото и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 6836—2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки

ГОСТ 7172—76 Реактивы. Калий пиросернокислый

ГОСТ 8429—77 Бура. Технические условия

ГОСТ 8677—76 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9849—86 Порошок железный. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10178—85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия

ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия

ГОСТ 10360—85 Порошки периклазовые спеченные для изготовления изделий. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 16539—79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 22867—77 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 25086—2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31290—2005 Платина аффинированная. Технические условия

ГОСТ 31291—2005 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 8.568—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 54310—2011 Медь черновая. Технические условия

СТ СЭВ 543—77 Числа. Правила записи и округления

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ 25086, ГОСТ Р 52361, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4 Общие требования

4.1 Отбор и подготовку проб черновой меди к измерениям осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 54310.

4.2 Общие требования к методам измерений по ГОСТ 25086.

4.3 При проведении измерений применяют весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, класс точности весов должен быть указан в конкретном методе измерений.

Примечание — Если класс точности не указан в методе измерений, то взвешивание анализируемого вещества, вещества для приготовления растворов известной концентрации металлов и осадков в гравиметрическом методе проводят на весах специального класса точности по ГОСТ Р 53228.

4.4 Навеску черновой меди взвешивают с точностью до четырех десятичных знаков после запятой, если нет указаний в конкретном методе измерений.

4.5 Для прокаливания и сплавления применяют муфельные лабораторные печи, обеспечивающие температуру нагрева до (1100 ± 5) °С (при условии, что в методике измерений не установлена другая температура). Для высушивания применяют лабораторные сушильные шкафы, обеспечивающие температуру нагрева не менее (250 ± 3) °С. Для растворения и выпаривания растворов применяют электрические плиты с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающие температуру нагрева до 350 °С.

4.6 Для проведения измерений применяют мерную лабораторную стеклянную посуду не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29251, посуду и оборудование по ГОСТ 25336, фарфоровую посуду и оборудование (тигли, лодочки, вставки для эксикаторов и др.) по ГОСТ 9147, а также изделия из платины по ГОСТ 6563, посуду из стеклоуглерода марки СУ—2000.

4.7 Применяемые в методах измерений средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке и/или сертификаты калибровки, испытательное оборудование должно быть аттестовано по ГОСТ Р 8.568.

4.8 Массовую долю меди и примесей определяют параллельно в двух или трех навесках по количеству параллельных определений, число которых указывают в конкретном методе измерений. Одновременно с проведением измерений в тех же условиях проводят контрольный опыт для внесения поправки в результаты измерений (за исключением измерений массовой доли меди).

4.9 Применяемые в методах измерений реактивы должны иметь квалификацию не ниже «чистый для анализа». Допускается применение реактивов более низкой квалификации при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений нормированных в методе измерений. Обязательное применение реактивов более высокой квалификации оговаривается в методе измерений.

4.10 Для приготовления растворов и при проведении анализов применяют лабораторную воду не менее чистую чем дистиллированная вода по ГОСТ 6709, если не предусмотрена другая.

4.11 Срок хранения растворов — в соответствии с требованиями ГОСТ 4212, если нет других указаний в методиках измерений.

4.12 Проверку приемлемости результатов измерений и установление окончательного результата проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.13 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с ГОСТ 25086 и с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.14 Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$), где X — результат измерений, % (или г/т);

$\pm\Delta$ — характеристика погрешности измерений, % (или г/т).

Значения «$\pm\Delta$» приведены в конкретном методе измерений.

Примечание — В случае когда за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.15 Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

4.16 Допускается применение других методик измерений, аттестованных в установленном порядке в соответствии с ГОСТ Р 8.563 и обеспечивающих метрологические характеристики не хуже указанных в настоящем стандарте.

4.17 При возникновении разногласий между поставщиком и потребителем по качеству черновой меди арбитражными методами измерений являются методы, изложенные в настоящем стандарте.

4.18 Требования безопасности методов измерений — по ГОСТ 25086.

5 Методы измерений массовой доли меди

5.1 Область применения

Настоящий раздел устанавливает электрогравиметрический метод измерений массовой доли меди (в сумме с серебром) в диапазоне от 96,00 % до 99,85 %.

5.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность результатов измерений массовой доли меди для доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать ± 0,15 %.

5.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для электролиза, обеспечивающую проведение электролиза при перемешивании при силе тока от 2 до 3 А* и напряжении от 2 до 2,5 В;
- электроды из платины сетчатые цилиндрические по ГОСТ 6563;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 4 А.

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 434 до 440 нм;
- спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой;
- спектрометр атомно-абсорбционный любого типа, обеспечивающий требуемую точность измерений, с источником излучения на медь;
- компрессор воздушный;
- печь муфельную с температурой нагрева до 1100 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- стаканы В-1-50 ТХС, В-1-100 ТХС, В-1-200 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронку ВД-1-100 ХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 1-25-2, 1-100-2, 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:4, 3:97, 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 5:95;
- смесь кислот для растворения навески черновой меди: смешивают 375 $см^3$ азотной кислоты и 125 $см^3$ серной кислоты, добавляют 500 $см^3$ воды;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
- калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;
- хлороформ по ГОСТ 20015;
- диэтилдитиокарбамат свинца (II) по [1], раствор массовой концентрации 0,2 $г/дм^3$ в хлороформе;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
- медь по ГОСТ 859;
- медь (II) сернокислую 5-водную по ГОСТ 4165;
- государственные стандартные образцы состава ионов меди;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- бумагу индикаторную универсальную по [3];
- вату медицинскую гигроскопическую по ГОСТ 5556;
- растворы меди известной концентрации.

5.4 Метод измерений

Метод основан на измерении массы меди, выделяемой электролизом на платиновом сетчатом катоде в азотно-сернокислом растворе при силе тока от 2 до 3 А и напряжении от 2 до 2,5 В* и определении меди, оставшейся в электролите, фотометрическим или атомно-абсорбционным методом, а также методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП).

5.5 Подготовка к выполнению измерений

5.5.1 При приготовлении раствора диэтилдитиокарбамата свинца (II) массовой концентрации 0,2 $г/дм^3$ в хлороформе навеску соли массой 0,2 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, приливают от 100 до 200 $см^3$ хлороформа и перемешивают до растворения навески, доливают хлороформ до метки. Хранят в склянке из темного стекла в темном месте. Раствор хранят не более двух недель.

5.5.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы меди известной концентрации

При приготовлении раствора А массовой концентрации меди 0,2 $мг/см^3$ навеску меди массой 0,2000 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают от 10 до 15 $см^3$ азотной кислоты,

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 2,5 А с постепенным повышением силы тока от 3 до 4 А.

разбавленной 1:1, и нагревают до удаления оксидов азота и растворения навески. Затем в стакан приливают от 50 до 70 см^3 воды, нагревают до растворения солей, охлаждают, помещают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Такой же раствор может быть приготовлен из сернокислой меди. Навеску сернокислой меди массой 0,7858 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 1 см^3 серной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора — не более трех месяцев.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации меди 0,01 мг/см^3 25 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 2 (3) см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации меди 0,005 мг/см^3 50 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Растворы Б и В применяют свежеприготовленными.

Допускается приготовление раствора А иной концентрации меди в растворах с последующим разбавлением, обеспечивающим концентрации растворов Б и В.

5.5.3 Построение градуировочного графика при использовании фотометрического метода измерений меди в электролите

Для построения градуировочного графика в шесть делительных воронок вместимостью 100 см^3 каждая помещают: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см^3 раствора Б. Если массовая доля меди менее 0,5 мг, применяют раствор В. Во все воронки приливают воды до объема 50 см^3, по 5 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и далее продолжают по 5.6.3.1. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от массы меди.

5.5.4 Построение градуировочного графика при использовании атомно-абсорбционного метода измерений меди в электролите

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 200 или 250 см^3 помещают раствор А или Б в таком количестве, чтобы соблюдалась линейность градуировочного графика в интервале определяемых концентраций.

Для построения градуировочного графика допускается использовать 3 — 7 градуировочных растворов, но не менее 3.

5.5.5 Построение градуировочного графика при использовании метода эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Для построения градуировочного графика в три мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая помещают 1, 5, 10 см^3 ГСО раствора ионов меди или раствора меди с массовой концентрацией 1 мг/см^3, приготовленного по ГОСТ 4212, доливают водой до метки, перемешивают и получают градуировочные растворы концентрацией 10,0, 50,0, 100 мкг/см^3.

5.6 Выполнение измерений

5.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

5.6.2 Электрогравиметрический метод измерений массовой доли меди (в сумме с серебром)

Навеску черновой меди массой от 1 до 2 г помещают в стакан вместимостью 200 или 250 см^3, приливают от 25 до 40 см^3 смеси кислот для растворения, накрывают стакан стеклом (крышкой) и проводят растворение сначала без подогревания, затем нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота.

Допускается растворение навески в азотной кислоте, разбавленной 1:1, с последующим добавлением перед электролизом от 5 до 7 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1.

Если в ходе растворения образуется нерастворимый остаток, то в раствор приливают 20 см^3 воды, нагревают до растворения солей и затем отфильтровывают через фильтр средней плотности «белая лента», промывают шесть или семь раз горячей водой, подкисленной азотной кислотой, и пять или шесть раз горячей водой.

В случае выпадения в осадок метасурьмяной кислоты (после растворения навески образуется мутный раствор) раствор упаривают до объема от 4 до 5 см^3, затем прибавляют 3 г азотнокислого аммония, приливают от 100 до 120 см^3 горячей воды, кипятят раствор в течение 15 — 20 мин и выдерживают на теплом месте плиты до коагуляции осадка (можно оставить на ночь). Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают его четыре или пять раз горячей азотной кислотой, разбавленной 3:97.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают и сжигают в муфельной печи при температуре от 400 °С до 500 °С. Остаток сплавляют с 5 г пиросернокислого калия при температуре от 800 °С до 850 °С. Плав выщелачивают в 25 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 3:97, и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату, который используют для проведения электролиза.

Допускается присоединение раствора после выщелачивания плава непосредственно в стакан с электролитом.

Фильтрат разбавляют 150 — 180 $см^3$ воды, помещают в стакан платиновые сетчатые электроды (катод предварительно высушивают при температуре от 100°С до 105 °С и взвешивают) и накрывают при необходимости двумя половинками стекла или пластинки. Устанавливают напряжение от 2 до 2,5 В и ток от 2,0 до 2,5 А. Постепенно повышая силу тока до 3 А, проводят электролиз, перемешивая раствор или без перемешивания*.

После осаждения основной массы меди (примерно по истечении от 2 до 2,5 ч) проверяют полноту ее осаждения. Добавляют воду и, если по истечении 10 — 15 мин на вновь погруженной части катода не появится налет выделенной меди, электролиз считают законченным.

Стакан с электролитом убирают, а электроды промывают сначала водой, затем этиловым спиртом (из расчета 10 г спирта на одно определение).

Если выделенная медь имеет темный цвет, то электролиз повторяют. Для этого катод с осадком меди переносят в стакан вместимостью от 200 до 250 $см^3$, приливают 50 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают раствор. После растворения меди электрод достают из стакана, обмывают его водой над стаканом и раствор осторожно кипятят до удаления оксидов азота. Затем добавляют 4 $см^3$ раствора аммиака, 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, воды до объема от 100 до 150 $см^3$ и повторяют электролиз.

Промытый водой и спиртом катод высушивают в сушильном шкафу при температуре от 100 °С до 105 °С в течение 5 — 10 мин, охлаждают и взвешивают.

Электролит помещают в мерную колбу вместимостью 200 или 250 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Сохраняют для определения в нем остаточной меди и никеля.

5.6.3 Экстракционно-фотометрический метод измерений массы меди, оставшейся в электролите

5.6.3.1 От электролита, полученного по 5.6.2, отбирают аликвоту раствора объемом от 5 до 25 $см^3$, помещают в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, приливают воды до 50 $см^3$, 10 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и экстрагируют в течение 2 мин. Если применяют экстракторы, то встряхивают в течение 3 — 7 мин.

После расслоения экстракт переводят в стакан вместимостью 50 $см^3$. Экстракцию повторяют с 5 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата свинца до получения бесцветного слоя. Все экстракты объединяют в том же стакане, переводят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, фильтруя через вату, смоченную хлороформом, доводят хлороформом до метки и перемешивают.

По истечении 5 — 30 мин измеряют оптическую плотность хлороформенного экстракта при длине волны 434 или 440 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 или 30 мм.

Раствором сравнения служит экстракт контрольного опыта.

Массу меди определяют по градуировочному графику.

5.6.4 Атомно-абсорбционный метод измерений массы меди, оставшейся в электролите

5.6.4.1 Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

5.6.4.2 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем соответствующего градуировоччного раствора.

5.6.4.3 Электролит, полученный по 5.6.2, вводят в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и измеряют абсорбцию меди при длине волны 324,7 нм. Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массовую концентрацию меди в растворе находят по градуировочному графику.

5.6.5 Метод эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой измерений массовой доли меди, оставшейся в электролите

5.6.5.1 Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

---

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 2,5 А с постепенным повышением силы тока от 3 до 4 А.

5.6.5.2 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра запускают рабочую программу и выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем соответствующего градуировочного раствора.

Рассчитывают градуировочные характеристики.

Электролит, полученный по 5.6.2, вводят в плазму и измеряют массовую концентрацию меди при длине волны 324,7 нм. Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массовую концентрацию меди в растворе находят по градуировочному графику.

5.7 Обработка результатов измерений

5.7.1 Массовую долю меди (в сумме с серебром) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)100}{m} + X_1, \quad (1)$$

где m_2 — масса катода с осадком, г;
m_1 — масса чистого катода, г;
m — масса навески черновой меди, г;
X_1 — массовая доля меди, найденная в электролите, %.

5.7.2 Массовую долю меди, определенную фотометрическим методом (5.6.3), X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (2)$$

где m_2 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг;
V — вместимость мерной колбы, см^3;
V_1 — объем аликвоты раствора, см^3;
m — масса навески черновой меди, г;
1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

5.7.3 Массовую долю меди, оставшейся в электролите, определенную атомно-абсорбционным методом (5.6.4) или методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (5.6.5), X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 V}{m 1000000}, \quad (3)$$

где m_2 — массовая концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;
V — вместимость мерной колбы, см^3;
m — масса навески черновой меди, г;
1000000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

5.7.4 Массовую долю меди X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = X - X_3, \quad (4)$$

где X_3 — массовая доля серебра, % (см. раздел 9).

5.7.5 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости:

- для черновой меди марок МЧ0, МЧ1, МЧ2 — 0,10 %;
- для других марок — 0,15 %.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

5.7.6 Абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, не должно превышать значения предела воспроизводимости R=0,20 % при доверительной вероятности P = 0,95. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6 Метод измерений массовой доли сурьмы

6.1 Область применения

В настоящем разделе установлен экстракционно-фотометрический метод измерений массовой доли сурьмы в диапазоне от 0,0010 % до 0,400 %.

6.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли сурьмы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1 В процентах

Диапазон измерений массовой доли сурьмы	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0007	0,0007	0,0010
Св. 0,0030 » 0,0100 »	0,0020	0,0015	0,0030
» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,006
» 0,030 » 0,060 »	0,008	0,006	0,012
» 0,060 » 0,150 »	0,011	0,008	0,016
» 0,150 » 0,400 »	0,014	0,010	0,020

6.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 434 до 450 нм, от 590 до 608 нм и от 644 до 670 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- колбы мерные 1-100-2, 1-200-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-1-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронку ВД-1-100 ХС по ГОСТ 25336;
- дефлегматор 250-14/23 ТС ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 3:97;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 1:10 и 1:5;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 7:3 и 3:1;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор массовой концентрации150 г/дм^3;
- кристаллический фиолетовый по [4], раствор массовой концентрации 6 г/дм^3;
- бриллиантовый зеленый, раствор массовой концентрации 2 г/дм^3 в этиловом спирте: 0,5 г реактива растворяют в 100 см^3 смеси этилового спирта с водой, в соотношении 1:3;
- тиомочевину по ГОСТ 6344, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- карбамид по ГОСТ 6691, насыщенный раствор: 50 г карбамида растворяют при нагревании в 50 см^3 воды, затем раствор фильтруют;
- натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- олово по ГОСТ 860;
- олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое) по [5], раствор массовой концентрации 100 г/дм^3 в соляной кислоте, разбавленной 1:1;
- толуол по ГОСТ 5789, перегнанный;
- сурьму по ГОСТ 1089;
- сурьму триоксид;

- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- растворы сурьмы известной концентрации.

6.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности комплексного соединения сурьмы (V) с фиолетовым кристаллическим или бриллиантовым зеленым. Предварительно сурьму соосаждают с метаоловянной кислотой и окисляют сурьму (III) азотистокислым натрием.

6.5 Подготовка к выполнению измерений

6.5.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы сурьмы известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации сурьмы 0,1 мг/см^3 (из сурьмы) навеску сурьмы массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют при нагревании в 20 см^3 серной кислоты. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

При приготовлении раствора А массовой концентрации сурьмы 0,1 мг/см^3 (из триоксида сурьмы) навеску триоксида сурьмы массой 0,1200 г помещают в коническую колбу вместимостью 1000 см^3 со шлифом и дефлегматором и растворяют при нагревании в 200 см^3 соляной кислоты, разбавленной 7:3. Затем полученный раствор выпаривают до объема от 5 до 10 см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации сурьмы 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

6.5.2 Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают соответственно: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см^3 раствора Б, приливают по 10 см^3 соляной кислоты (или по 25 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:5) и далее продолжают по 6.6.3.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массы сурьмы.

В качестве раствора сравнения применяют толуол.

6.6 Выполнение измерений

6.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

6.6.2 Масса навески черновой меди, вместимость мерной колбы, объем аликвоты (в зависимости от массовой доли сурьмы в черновой меди) указаны в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см3	Объем аликвоты, см^3
До 0,005 включ.	2,0	100	20
Св. 0,005 до 0,01 включ.	1,0	100	10
» 0,01 » 0,06 »	1,0	200	10
» 0,06 » 0,30 »	1,0	500	5
» 0,3 » 0,4 »	0,5	500	5

6.6.3 Навеску черновой меди массой в соответствии с таблицей 2 помещают в колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 0,01 (0,02) г металлического олова, приливают 25 см^3 азотной кислоты, накрывают колбу часовым стеклом (или крышкой) и нагревают до полного растворения навески. Если при растворении образуется желтый королек серы, остаток обрабатывают еще один раз азотной кислотой объемом от 5 до 10 см^3.

Раствор кипятят до удаления оксидов азота, снимают стекло (крышку), обмывают его над колбой водой и выпаривают до объема от 5 до 7 см^3. Затем приливают от 100 до 120 см^3 горячей воды, от 20 до

25 см^3 раствора азотнокислого аммония, добавляют немного фильтробумажной массы и кипятят в течение 15 — 20 мин. Раствор с осадком оставляют в теплом месте плиты в течение 2 — 2,5 ч.

После этого раствор фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают колбу и фильтр десять или пятнадцать раз горячей азотной кислотой, разбавленной 3:97. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают по 10 см^3 азотной и серной кислот, накрывают колбу стеклом (крышкой) и нагревают до удаления оксидов азота. Затем стекло (крышку) снимают, обмывают его водой над колбой и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Если раствор потемнеет, добавляют 3 — 5 капель азотной кислоты и продолжают нагревание до обесцвечивания раствора. Раствор охлаждают, приливают от 30 до 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 3:1, и помещают в мерную колбу вместимостью в соответствии с таблицей 2, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 3:1, и перемешивают. Если дальнейшее определение массовой доли сурьмы проводят с йодистым калием (6.6.3.4), то раствор помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

6.6.3.1 Отбирают аликвоту раствора в соответствии с таблицей 2 и добавляют по каплям при перемешивании раствор двухлористого олова до обесцвечивания раствора. Если исходный раствор бесцветный, добавляют 2 — 3 капли раствора двухлористого олова. По истечении 1 — 2 мин приливают 1 см^3 раствора азотистокислого натрия и оставляют в течение 5 — 7 мин, затем приливают 1 см^3 раствора мочевины, перемешивают и добавляют от 20 до 30 см^3 воды.

Если соотношение золото:сурьма в черновой меди составляет менее 1:4, то сурьму определяют с кристаллическим фиолетовым; если более 1:4 — с бриллиантовым зеленым. Допускается определение с йодистым калием в сернокислом растворе (6.6.3.4).

6.6.3.2 Определение массы сурьмы с кристаллическим фиолетовым

Раствор, полученный по 6.6.3.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3 и разбавляют водой до 65 см^3. К раствору при перемешивании добавляют 0,5 см^3 раствора кристаллического фиолетового, 30 см^3 толуола и экстрагируют в течение 1 мин. Толуольный слой отделяют и по истечении 15 — 20 мин измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны от 590 до 608 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения применяют толуол.

Массу сурьмы в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

6.6.3.3 Определение массы сурьмы с бриллиантовым зеленым

Раствор, полученный по 6.6.3.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, добавляют 10 см^3 соляной кислоты, воды до объема от 50 до 60 см^3, 2 см^3 раствора бриллиантового зеленого, 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, 20 см^3 толуола и экстрагируют в течение 1 мин. Толуольный слой отделяют и по истечении от 15 до 20 мин измеряют его оптическую плотность при длине волны от 644 до 670 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения применяют толуол.

Массу сурьмы определяют по градуировочному графику.

6.6.3.4 Определение массы сурьмы с йодистым калием

Из мерной колбы вместимостью 200 см^3 (сернокислый раствор) отбирают аликвоту 25 см^3 и помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см^3, приливают 2 см^3 раствора тиомочевины, 5 см^3 раствора йодистого калия и доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:5. Раствор перемешивают. Измеряют оптическую плотность при длине волны от 434 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу сурьмы определяют по градуировочному графику.

6.7 Обработка результатов измерений

6.7.1 Массовую долю сурьмы X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \qquad (5)$$

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

V — вместимость мерной колбы, см^3;

V_1 — объем аликвоты раствора, см^3;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

6.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

6.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

7 Метод измерений массовой доли висмута

7.1 Область применения

В настоящем разделе установлен фотометрический метод измерений массовой доли висмута в диапазоне от 0,0002 % до 0,060 %.

7.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли висмута, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности P = 0,95 должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 В процентах

Диапазон измерений массовой доли висмута	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0001	0,0001	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0003	0,0002	0,0004
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0006	0,0004	0,0008
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0007	0,0006	0,0010
» 0,005 » 0,010 »	0,003	0,002	0,004
» 0,010 » 0,030 »	0,006	0,004	0,008
» 0,030 » 0,060 »	0,008	0,006	0,012
» 0,060	0,011	0,008	0,016

7.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающие проведение измерений при длине волны от 434 до 450 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- колбы мерные 1-200-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2-25-19/26 ТХС, Кн-2-200-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:99;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 1:3, 1:9, 5:95;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 5:95, 1:5, 1:9;
- кислоту винную по ГОСТ 5817, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:99;

- кислоту аскорбиновую по [6], раствор массовой концентрации 50 г/дм^3;
- тиомочевину по ГОСТ 6344, раствор массовой концентрации100 г/дм^3;
- калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое) по [5], раствор массовой концентрации 200 г/дм^3 в соляной кислоте, разбавленной 1:1;
- железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в растворе соляной кислоты молярной концентрации 0,2 моль/дм^3;
- висмут (III) азотнокислый 5-водный по ГОСТ 4110;
- селен по ГОСТ 10298;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- растворы висмута известной концентрации.

7.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного йодидного комплекса висмута, образованного в сернокислом или солянокислом растворе после предварительного отделения висмута соосаждением на гидроксиде железа.

7.5 Подготовка к выполнению измерений

7.5.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы висмута известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации висмута 0,1 мг/см^3 навеску висмута массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют при нагревании в объеме от 10 до 15 см^3 азотной кислоты и выпаривают до объема от 2 до 3 см^3. Затем добавляют от 50 до 60 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:9 (или 65 см^3 азотной кислоты), переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9 (или водой в случае применения азотной кислоты), и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации висмута 0,01 мг/см^3 20 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 5:95 или 1:5 (или приливают от 2 до 3 см^3 азотной кислоты), доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор пригоден для применения в течение 5 ч.

7.5.2 Построение градуировочного графика для определения массовой доли висмута в сернокислом растворе

В шесть стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают соответственно: 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 7,0 см^3 раствора Б. Растворы выпаривают досуха, добавляют по 2,2 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:3, нагревают до кипения, охлаждают и переносят в колбы вместимостью 25 см^3 и далее продолжают по 7.6.2.1.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы висмута.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

7.5.3 Построение градуировочного графика для определения массовой доли висмута в солянокислом растворе

В шесть конических колб вместимостью 250 см^3 каждая помещают соответственно: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 раствора Б, приливают по 5 см^3 азотной кислоты, по 20 см^3 соляной кислоты и выпаривают при нагревании до объема от 3 до 5 см^3. Приливают от 100 до 150 см^3 воды и далее продолжают по 7.6.2.2.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массы висмута.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

7.6 Выполнение измерений

7.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

7.6.2 Навеску черновой меди массой от 0,5 до 5,0 г (в зависимости от массовой доли висмута) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 15 см^3 азотной кислоты, накрывают колбу часовым стеклом (или крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения выделения оксидов азота. Стекло (крышку) снимают, обмывают его над колбой водой, приливают от 20 до 25 см^3

соляной кислоты и продолжают растворение навески при нагревании. Раствор выпаривают до объема от 3 до 5 $см^3$. Приливают от 25 до 30 $см^3$ воды и, если присутствует нерастворимый остаток, раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» и промывают остаток от трех до пяти раз азотной кислотой, разбавленной 1:99. Фильтр с остатком отбрасывают.

Фильтрат доводят водой до объема от 100 до 150 $см^3$, приливают 5 $см^3$ раствора треххлористого железа, нагревают раствор до температуры от 60 °С до 70 °С и приливают раствор аммиака в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс и после этого еще 10 $см^3$. Оставляют раствор с осадком в теплом месте в течение 10 — 15 мин до коагуляции осадка.

Раствор с осадком фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» и промывают осадок от трех до пяти раз горячим аммиаком, разбавленным 1:99.

Смывают осадок с фильтра струей воды в колбу, в которой проводили осаждение, и растворяют его в объеме от 15 до 20 $см^3$ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. Доливают в фильтрат воды до объема от 100 до 150 $см^3$ и повторяют осаждение гидроксида железа аммиаком.

При массовой доле висмута более 0,01 % раствор после растворения навески помещают в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доливают водой до метки, перемешивают и отбирают для дальнейшего измерения аликвоту объемом от 10 до 20 $см^3$, осаждают гидроксид железа в аликвоте раствора.

Осадок гидроксида железа, полученный после повторного осаждения, растворяют в объеме от 15 до 20 $см^3$ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, затем промывают фильтр два или три раза горячей водой.

После этого проводят отделение селена и теллура. Раствор нагревают до температуры от 40 °С до 50 °С и добавляют по каплям раствор двухлористого олова до потемнения раствора и еще 1 $см^3$. Добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения и оставляют в течение 10 — 15 мин. Затем осадок фильтруют на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают два или три раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают. Объем фильтрата не должен превышать 30 (35) $см^3$.

Далее определение массовой доли висмута проводят двумя способами:

а) определение массовой доли висмута в сернокислом растворе

Фильтрат, полученный по 7.6.2, выпаривают на водяной бане до влажных солей. К остатку приливают 2,2 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:3, нагревают до растворения остатка, охлаждают, добавляют 5 $см^3$ раствора винной кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. В колбу приливают 1 $см^3$ йодистого калия, 1 $см^3$ раствора тиомочевины и проверяют на отсутствие свободного йода с помощью йодкрахмальной бумаги. Если бумага изменит свой цвет, то приливают еще от 1 до 2 $см^3$ раствора тиомочевины. Объем раствора доводят водой до метки и по истечении от 10 до 15 мин измеряют оптическую плотность при длине волны от 434 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта;

б) определение массовой доли висмута в солянокислом растворе

К фильтрату, полученному по 7.6.2, добавляют 4 $см^3$ раствора винной кислоты, 5 $см^3$ раствора йодистого калия, от 1 до 1,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доливают водой до метки. По истечении от 10 до 15 мин измеряют оптическую плотность по 7.6.2.1.

7.7 Обработка результатов измерений

7.7.1 Массовую долю висмута X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \qquad (6)$$

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

V — вместимость мерной колбы, $см^3$;

V_1 — объем аликвоты раствора, $см^3$;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

7.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 3.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

7.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 3. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

8 Методы измерений массовой доли никеля

8.1 Область применения

В настоящем разделе установлены методы измерений массовой доли никеля: фотометрический — в диапазоне от 0,010 % до 1,20 %, атомно-абсорбционный — в диапазоне от 0,010 % до 3,00 %.

8.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли никеля, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 4.

8.3 Фотометрический метод

8.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для электролиза, обеспечивающую проведение электролиза при перемешивании при плотности тока от 1 до 4 А и напряжении от 2 до 2,5 В;
- электроды из платины сетчатые цилиндрические по ГОСТ 6563;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;

Таблица 4

В процентах

Диапазон измерений массовой доли никеля	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,030 включ.	0,003	0,002	0,004
Св. 0,030 » 0,100 »	0,006	0,004	0,008
» 0,100 » 0,300 »	0,028	0,020	0,040
» 0,30 » 0,60 »	0,06	0,04	0,08
» 0,60 » 1,50 »	0,08	0,06	0,12
» 1,50 » 3,00 »	0,21	0,15	0,30

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 440 до 450 нм;
- печь муфельную с температурой нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- стаканы В-1-200 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 1-25-2, 1-50-2; 1-100-2; 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- стекла часовые;
- колбы Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;

- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 2:1; 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118;
- калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, растворы массовых концентраций 50, 100 и 200 г/дм^3;
- натрий углекислый по ГОСТ 83, насыщенный раствор;
- аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор массовой концентрации 30 г/дм^3;
- йод по ГОСТ 4159, раствор в этиловом спирте массовой концентрации 10 г/дм^3;
- диметилглиоксим по ГОСТ 5828, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в растворе гидроксида натрия массовой концентрации 50 г/дм^3 или раствор массовой концентрации 80 г/дм^3 в этиловом спирте;
- кислоту лимонную по ГОСТ 3652, раствор массовой концентрации 500 г/дм^3;
- никель (II) сернокислый 7-водный по ГОСТ 4465;
- никель по ГОСТ 849;
- смесь соляной и азотной кислот 3:1;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- растворы никеля известной концентрации.

8.3.2 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного соединения никеля с диметилглиоксимом, образованного в щелочной среде в присутствии окислителя — надсернокислого аммония.

8.3.3 Подготовка к выполнению измерений

8.3.3.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы никеля известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 0,1 мг/см^3 из никеля навеску никеля массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 200 см^3, приливают 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 2:1, нагревают до получения объема от 2 до 3 см^3. Охлаждают, приливают 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до выделения паров серной кислоты. Снова охлаждают, приливают 10 см^3 воды и повторяют выпаривание до паров серной кислоты. После охлаждения приливают от 100 до 120 см^3 воды, нагревают до растворения солей, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 0,1 мг/см^3 из сернокислого никеля навеску сернокислого никеля массой 0,4784 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают от 100 до 200 см^3 воды, 1 см^3 серной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации никеля 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации никеля 0,001 мг/см^3 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

8.3.3.2 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 50 или 25 см^3 каждая помещают соответственно: 0; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0 и 10,0 см^3 раствора Б. Если никеля в измеряемом растворе менее 0,01 мг, то для построения градуировочного графика используют раствор В. В колбы последовательно приливают растворы реактивов, перечисленные в 8.3.4.2, и измеряют оптическую плотность раствора.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы никеля.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

8.3.4 Выполнение измерений

8.3.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

8.3.4.2 Навеску черновой меди (при массовой доле никеля свыше 0,5 %) массой от 0,5 до 1,0 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 20 до 25 см^3 смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1), накрывают стеклом (крышкой), оставляют без нагревания

до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Затем нагревают до растворения навески, выпаривая раствор до влажных солей.

К влажному остатку приливают от 5 до 10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до выделения густых паров серной кислоты. Охлаждают, приливают от 5 до 10 $см^3$ воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Добавляют от 30 до 50 $см^3$ воды, кипятят до растворения солей и фильтруют нерастворимый остаток на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы. Фильтр и остаток промывают четыре или пять раз горячей водой.

Фильтр с остатком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют в муфельной печи и сплавляют с пиросернокислым калием массой от 5 до 6 г при температуре от 700 °С до 800 °С в течение 15 — 20 мин. Плав выщелачивают в 20 — 30 $см^3$ воды, добавляют 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до растворения плава, затем полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Фильтрат кипятят, охлаждают и оставляют в течение 2 — 2,5 ч. Выпавший осадок фильтруют на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, промывают фильтр три или четыре раза горячей водой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 $см^3$. Фильтр отбрасывают.

Фильтрат разбавляют водой до объема 150 $см^3$, помещают в него платиновые электроды и, накрыв стакан двумя половинками стекла, проводят электролиз при силе тока от 1 до 4 А и напряжении от 2 до 2,5 В. После окончания электролиза электроды вынимают из раствора, обмывают их водой над стаканом.

Допускается использование электролита после выделения меди по 5.6.2.

В электролит, полученный, как описано выше, или по 5.6.2, добавляют 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты, охлаждают, приливают от 5 до 10 $см^3$ воды и выпаривание повторяют.

К охлажденному остатку приливают от 30 до 50 $см^3$ воды, кипятят в течение 5 — 7 мин, охлаждают и фильтруют нерастворимый остаток на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 или 500 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Дальнейшее определение никеля проводят двумя способами.

Аликвоту раствора от 5 до 20 $см^3$ из мерной колбы вместимостью 500 $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, приливают 2,5 $см^3$ раствора сегнетовой соли, 7,5 $см^3$ раствора гидроксида натрия массовой концентрации 100 $г/дм^3$ или насыщенного раствора углекислого натрия, 10 $см^3$ раствора надсернокислого аммония или раствора йода, 10 $см^3$ щелочного раствора диметилглиоксима, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту раствора объемом от 1 до 2 $см^3$ из мерной колбы вместимостью 250 $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, приливают 1 $см^3$ раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствором гидроксида натрия массовой концентрации 200 $г/дм^3$, прибавляют 2,5 $см^3$ раствора гидроксида натрия массовой концентрации 50 $г/дм^3$, затем 2,5 $см^3$ раствора надсернокислого аммония, 2,5 $см^3$ щелочного раствора диметилглиоксима, доливают водой до метки и перемешивают.

По истечении 15 — 20 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны от 440 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

8.3.5 Обработка результатов измерений

8.3.5.1 Массовую долю никеля X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \qquad (7)$$

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

V — вместимость мерной колбы, $см^3$;

V_1 — объем аликвоты раствора, $см^3$;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

8.3.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 4.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

8.3.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 4. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

8.4 Атомно-абсорбционной метод измерений массовой доли никеля

8.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный, включающий источник излучения на никель любого типа;
- компрессор воздушный;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- стаканы В-1-200 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 1-25-2, 1-50-2; 1-100-2; 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1, 1:9;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1;
- медь по ГОСТ 859, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3: навеску меди массой 10 г растворяют при нагревании в 70 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, до удаления оксидов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки;
- никель по ГОСТ 849;
- растворы никеля известной концентрации.

8.4.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии никеля при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

8.4.3 Подготовка к выполнению измерений

8.4.3.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы никеля известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 1 мг/см^3 навеску никеля массой 1,0000 г растворяют при нагревании в 10 — 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают до влажных солей, охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 1,0000 г никеля растворяют в 10 — 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до влажных солей. Затем обрабатывают остаток два раза 10 — 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, каждый раз выпаривая до влажных солей. Охлаждают, остаток растворяют в 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации никеля 0,1 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной (или азотной кислотой), разбавленной 1:9, и перемешивают.

8.4.3.2 Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают раствор Б или А в таком объеме, чтобы соблюдалась линейность градуировочных графиков в интервале определяемых массовых долей никеля, доливают до метки соляной (или азотной кислотой), разбавленной 1:9, и перемешивают.

Для построения градуировочного графика допускается использовать 3—7 градуировочных растворов, но не менее 3.

В градуировочные растворы приливают по 10 см^3 раствора меди массовой концентрации 100 г/дм^3 (для выравнивания содержания меди в градуировочных и исходных растворах).

8.4.4 Выполнение измерений

8.4.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

8.4.4.2 При определении никеля в азотнокислом растворе навеску черновой меди массой от 0,5 до 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при нагревании в 10 — 15 см^3 азотной кислоты. Если после растворения меди остался нерастворимый остаток черного цвета, к раствору приливают от 1 до 2 см^3 соляной кислоты, упаривают до влажных солей, охлаждают, приливают от 10 до 20 см^3 воды и кипятят до растворения солей. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 200, или 500 см^3 (в зависимости от массы никеля), доливают водой до метки, перемешивают.

8.4.4.3 При определении никеля в солянокислом растворе навеску черновой меди массой от 0,5 до 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 смеси азотной и соляной кислот (в соотношении 3:1), накрывают часовым стеклом (крышкой) и растворяют при умеренном нагревании в течение 30 — 40 мин, затем стекло (крышку) снимают, обмывают водой над колбой и выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 5 — 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 100 или 200, или 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

8.4.4.4 Полученные растворы по 8.4.4.2 и 8.4.4.3 распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и регистрируют поглощение при длине волны 232,0 или 352,4 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — примерно 0,5 единиц. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или разворачивать горелку.

Массу никеля определяют по градуировочному графику.

8.4.4.5 Допускается использование электролита после выделения меди по 5.6.2.

Для этого часть электролита (в зависимости от массовой доли никеля) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и измеряют поглощение при длине волны 232,0 или 352,4 нм в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

8.4.5 Обработка результатов измерений

8.4.5.1 Массовую долю никеля X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \qquad (8)$$

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

V — вместимость мерной колбы, см^3;

V_1 — объем аликвоты раствора, см^3;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

8.4.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 4.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

8.4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 4. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9 Методы измерений массовых долей золота и серебра

9.1 Область применения

В настоящем разделе установлены методы измерений массовых долей золота и серебра: пробирно-гравиметрический — при массовой доле золота от 0,5 до 500,0 г/т и массовой доле серебра от 10 до 10000 г/т, атомно-абсорбционный — при массовой доле золота от 10 до 300 г/т и массовой доле серебра от 100 до 4000 г/т.

9.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей золота и серебра, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли золота	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 3)	воспроизводимости R
От 0,5 до 1,0 включ.	0,4	0,3	0,5
Св. 1,0 » 2,5 »	0,7	0,6	1,0
» 2,5 » 4,0 »	0,9	0,8	1,3
» 4,0 » 6,0 »	1,1	0,9	1,5
» 6,0 » 9,0 »	1,2	1,0	1,7
» 9,0 » 14,0 »	1,4	1,2	2,0
» 14,0 » 20,0 »	1,6	1,4	2,2
» 20,0 » 25,0 »	1,6	1,6	2,3
» 25,0 » 30,0 »	1,8	1,8	2,5
» 30,0 » 35,0 »	2,0	2,0	2,8
» 35,0 » 40,0 »	2,2	2,2	3,1
» 40,0 » 45,0 »	2,4	2,4	3,4
» 45,0 » 55,0 »	2,5	2,6	3,6
» 55,0 » 70,0 »	2,8	2,8	3,9
» 70,0 » 85,0 »	3,0	3,1	4,3
» 85,0 » 100,0 »	3,4	3,4	4,8
» 100,0 » 115,0 »	3,7	3,7	5,2
» 115,0 » 130,0 »	4,0	4,0	5,6
» 130,0 » 150,0 »	4,5	4,5	6,3
» 150,0 » 180,0 »	5,0	5,0	7,0
» 180,0 » 225,0 »	5,5	5,5	7,7
» 225,0 » 275,0 »	6,0	6,0	8,4
» 275,0 » 340,0 »	6,4	6,5	9,1
» 340,0 » 400,0 »	7,0	7,0	9,8
» 400,0 » 450, 0 »	7,4	7,5	10,5
» 450,0 » 500,0 »	8,0	8,0	11,2
» 500,0	9,9	10,0	14,0

Таблица 6

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли серебра	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 3)	воспроизводимости R
От 10 до 20 включ.	5	4	7
Св. 20 » 50 »	9	8	13
» 50 » 100 »	19	16	27
» 100 » 200 »	24	20	34
» 200 » 300 »	26	22	37

Окончание таблицы 6

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли серебра	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 3)	воспроизводимости R
Св. 300 до 400 включ.	28	24	40
» 400 » 500 »	31	26	44
» 500 » 600 »	33	28	47
» 600 » 700 »	35	30	50
» 700 » 800 »	39	33	55
» 800 » 900 »	42	36	60
» 900 » 1000 »	46	39	65
» 1000 » 1100 »	50	42	70
» 1100 » 1200 »	53	45	75
» 1200 » 1300 »	57	48	80
» 1300 » 1400 »	60	51	85
» 1400 » 1500 »	63	54	89
» 1500 » 1600 »	64	57	91
» 1600 » 1700 »	66	60	93
» 1700 » 1800 »	67	63	95
» 1800 » 1900 »	68	66	96
» 1900 » 2000 »	69	69	97
» 2000 » 2100 »	72	72	102
» 2100 » 2200 »	74	74	104
» 2200 » 2300 »	76	76	107
» 2300 » 2400 »	78	78	110
» 2400 » 2500 »	80	80	113
» 2500 » 2700 »	82	82	116
» 2700 » 2900 »	84	84	119
» 2900 » 3100 »	86	86	122
» 3100 » 3300 »	88	88	124
» 3300 » 3500 »	90	90	127
» 3500 » 3700 »	95	95	134
» 3700 » 4000 »	100	100	141
» 4000 » 5000 »	130	130	184
» 5000 » 6000 »	155	155	219
» 6000 » 7000 »	170	170	240
» 7000 » 10000 »	185	185	261
» 10000	210	210	297

9.3 Пробирно-гравиметрический метод измерений массовых долей серебра и золота

9.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- печь муфельную (плавильную) с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1000 °С;

- печь купеляционную с температурой нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- изложницу чугунную или стальную;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001, 0,00001, 0,000001 г;
- молоток и наковальню стальные для отбивки свинцового сплава;
- молоток и наковальню стальные шлифованные для расковки корольков;
- щипцы для шерберов;
- щипцы для капелей;
- тигли фарфоровые глазурованные по ГОСТ 9147;
- шерберы внутренним диаметром от 50 до 60 мм, высотой от 23 до 35 мм (при необходимости предварительно глазурованные);
- капели магнезитовые, приготовленные из смеси, состоящей из 85 % порошка периклазового по ГОСТ 10360 марок ППИ 88 ÷ ППИ 91, ППТИ 92 (или других нормативных документов) или порошка магнезитового по ГОСТ 4689 и 15 % портландцемента по ГОСТ 10178 марки не ниже 400 (измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой 0,071 по ГОСТ 6613) с добавлением 10 % воды. Перед употреблением капели должны быть высушены.

Примечание — Допускается изготовление капелей другого состава, обеспечивающих проведение измерений с установленной погрешностью;

- колбы Кн-2-750-29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-800 ТХС, В-1-1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронки В-100-150 ХС, В-150-230 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1, 1:3, 1:4, 1:7, (проверенную на отсутствие хлорид ионов с раствором азотнокислого серебра. Если обнаружен хлорид ион, то кислоту перегоняют);
- кислоту серную по ГОСТ 4204;
- свинец по ГОСТ 3778 или другим нормативным документам;
- соду кальцинированную по ГОСТ 5100;
- кварц или стекло измельченное;
- шихту для шерберной плавки, состоящую из двух весовых частей прокаленной буры и одной весовой части соды. На 10 кг шихты добавляют 3 кг кварца или измельченного стекла. На одну навеску анализируемой пробы расходуют от 6 до 8 г шихты;
- фольгу свинцовую толщиной от 0,1 до 0,3 мм, изготовленную из свинца по ГОСТ 3778 (или другим нормативным документам);
- золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам;
- серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам;
- ртуть (II) азотнокислую по ГОСТ 4520, раствор массовой концентрации 26 г/дм^3;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233 и раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;
- буру по ГОСТ 8429 (прокаленную);
- свинец (II) уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС.

9.3.2 Метод измерений

Метод основан на измерении массы золото-серебряного королька, полученного после шерберной плавки и купеляции свинцового сплава.

9.3.3 Выполнение измерений

9.3.3.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

9.3.3.2 Навеску черновой меди массой 25,00 или 50,00 г помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 750 см^3 (800 см^3), приливают от 30 до 35 см^3 воды и от 10 до 20 см^3 азотнокислой ртути, перемешивают до полной амальгамации всей стружки меди. Затем в колбу приливают от 100 до 125 см^3 серной кислоты, при необходимости закрывают колбу стеклом (крышкой) и нагревают не менее 2 ч до растворения навески меди. Если цвет раствора изменился из темно-зеленого в светло-голубой, то растворение закончено. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 500 см^3 и перемешивают до рас-

творения сернокислой меди. Нагревают до кипения и приливают от 10 до 30 $см^3$ раствора хлористого натрия и от 1 до 10 $см^3$ раствора уксуснокислого раствора свинца, кипятят раствор в течение 5 — 10 мин, охлаждают и оставляют до коагуляции осадка.

Раствор фильтруют через двойной фильтр «белая» или «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, обмывают стенки колбы (стакана) водой, удаляют остатки осадка кусочком фильтра и присоединяют этот кусочек к основному осадку на фильтре и промывают осадок на фильтре и фильтр многократно горячей водой до удаления сернокислой меди с фильтра. Фильтрат отбрасывают.

Фильтр с осадком переносят в шербер, высушивают, помещают в муфельную печь, высушивают и сжигают при температуре от 400 °С до 500 °С, для черновой меди марок МЧ3 — МЧ6 с повышенным содержанием примесей вышеуказанную операцию следует проводить при температуре 600 °С. Затем в шербер добавляют 30 г свинца, шихту для шерберной плавки, помещают в муфельную печь, нагретую до температуры от 950 °С до 1000 °С. Плавку первоначально ведут при закрытой дверце (заслонке) муфельной печи до полного расплавления пробы и появления «глаза» свинца. Затем дверцу (заслонку) муфельной печи при необходимости открывают и продолжают процесс окисления и шлакования при температуре не ниже 950 °С до полного закрытия свинцового блика («глаза») шлаком.

После этого содержимое шербера выливают в изложницу, охлаждают и отделяют сплав свинца от шлака. Придают сплаву форму кубика, помещают его на капель, предварительно нагретую до температуры от 950 °С до 980 °С, и выдерживают при закрытой дверце (заслонке) муфельной печи в течение 5 — 10 мин. Далее проводят купелирование при открытой дверце (заслонке) в течение 15 — 20 мин. Температура при этом должна быть не ниже 950 °С. Когда количество свинца останется незначительным, температуру повышают до 980 °С. В конце купелирования происходит бликование, а затем потемнение и затвердение золото-серебряного королька.

Затем капель извлекают из муфельной печи, охлаждают, очищают королек от приставших частичек капели, расплющивают на наковальне в пластинку, которую затем взвешивают. Полученная масса составляет сумму золота и серебра (m_3).

Пластинку помещают в фарфоровый тигель, куда предварительно наливают на 2/3 высоты тигля азотной кислоты, разбавленной 1:4 или 1:7, нагретой до температуры от 70 °С до 90 °С. Тигель нагревают в течение 15 — 20 мин (избегая кипения кислоты) до образования золотой корточки темного цвета. Раствор сливают декантацией, приливают азотную кислоту, разбавленную 1:1, и нагревают в течение 15 — 20 мин.

При соотношении золота к серебру более 1:6 применяют азотную кислоту, разбавленную 1:4 или 1:7; при соотношении менее 1:6 растворение проводят сначала в азотной кислоте, разбавленной 1:3, а затем — в разбавленной 1:1.

При соотношении золота к серебру менее 1:3 к корольку добавляют металлическое серебро в количестве, дающем соотношение 1:6. Затем королек вместе с серебром заворачивают в свинцовую фольгу массой от 2 до 3 г и помещают в муфельную печь для купелирования. Полученный золото-серебряный королек обрабатывают азотной кислотой, как описано выше.

Золотую корточку промывают три раза декантацией горячей водой, сушат, прокаливают при температуре от 400 °С до 500 °С в течение 3 — 5 мин и после охлаждения взвешивают.

Массу серебра определяют по разности между массой королька (m_3) и массой золота (m_1).

Одновременно с измерением каждой серии проб черновой меди проводят контрольный опыт для определения поправки (далее — поправки КО) к результатам измерений, используя две контрольные пробы (при содержании серебра выше 200 г/т и при любом содержании золота). Контрольную пробу составляют из золота и серебра, взятых в количестве, приблизительно равном содержанию компонентов в анализируемых пробах, и проводят через все стадии измерений, начиная с процесса шерберования. Размещение контрольных проб — в начале и в конце серии проб черновой меди.

Результат поправки КО для золота (серебра) определяют, как среднеарифметическое значение двух полученных результатов измерений контрольных проб и учитывают с соответствующим знаком при расчетах результатов измерений пробы черновой меди.

Примечания

1 Серия проб — это количество проб, проанализированное в условиях повторяемости (без изменения лаборатории, оборудования, оператора).

2 Допускается изменять (увеличивать) периодичность определения поправки КО для золота и серебра на основании статистических данных о стабильности поправки КО на определение массовых долей золота и серебра.

3 При определении поправки КО для золота и серебра контрольный опыт с каждой серией проб для внесения поправки на загрязнение реактивов драгоценными металлами не проводят.

9.3.4 Обработка результатов измерений

9.3.4.1 Массовую долю золота X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1+m_2)1000}{m}, \quad (9)$$

где m_1 — масса золота, мг;
m_2 — поправка контрольного опыта для золота при проведении измерения контрольной пробы, мг;
m — масса навески черновой меди, г.

Массовую долю серебра X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_3-m_1+m_4)1000}{m}, \quad (10)$$

где m_3 — масса суммы золота и серебра, мг;
m_1 — масса золота, мг;
m_4 — поправка контрольного опыта для серебра при проведении измерения контрольной пробы, мг;
m — масса навески черновой меди, г.

9.3.4.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблицах 5 и 6.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

9.3.4.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 5 и 6. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9.4 Атомно-абсорбционной метод измерений массовых долей золота и серебра

9.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на золото и серебро;
- компрессор воздушный;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1050 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-400 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 1-100-2, 1-200-2, 1-1000-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, растворы:

- кислоту азотную по ГОСТ 4461 (проверенную на отсутствие хлорид иона с раствором азотнокислого серебра), разбавленную 1:6;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 2:3 и 1:4, и растворы молярных концентраций 2 и 6 моль/дм^3;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1;
- кислоту бромистоводородную по ГОСТ 2062;
- смесь азотной и бромистоводородной кислот в соотношении 1:1;
- бром по ГОСТ 4109;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;

- медь по ГОСТ 859, раствор массовой концентрации 0,2 г/дм^3 в растворе соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3;
- золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам;
- растворы золота известной концентрации;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;
- серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам;
- растворы серебра известной концентрации;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС.

9.4.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии золота при длине волны 242,4 нм и серебра при длине волны 328,1 нм при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

9.4.3 Подготовка к выполнению измерений

9.4.3.1 При приготовлении раствора меди массовой концентрации 0,2 г/дм^3 навеску меди массой 40 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 100 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции выделения оксидов азота к раствору приливают 100 см^3 смеси азотной и бромистоводородной кислот в соотношении 1:1 или десять капель брома и выдерживают без нагревания от 10 до 15 мин. Упаривают раствор до объема от 3 до 5 см^3, приливают 30 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Помещают раствор в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3 и перемешивают.

9.4.3.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы золота известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации золота 0,1 мг/см^3 навеску золота массой 0,1000 г растворяют при нагревании в объеме от 10 до 15 см^3 смеси соляной и азотной кислот, добавляют 0,1 г хлористого натрия, от 2 до 3 см^3 соляной кислоты и выпаривают до влажных солей. После охлаждения приливают от 60 до 80 см^3 воды, переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 2:3, и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации золота 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:4, и перемешивают.

В семь мерных колб вместимостью100 см^3 каждая помещают: 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 30 см^3 раствора Б и раствор меди, в количестве, соответствующем взятой навеске пробы, доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/см^3 и перемешивают. Полученные растворы содержат 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 и 3,0 мкг/см^3 золота.

Примечание — Концентрации градуировочных растворов золота носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного спектрометра, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать 3 — 7 градуировочных растворов, но не менее 3.

9.4.3.3 Для построения градуировочного графика готовят растворы серебра известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации серебра 1 мг/см^3 навеску серебра массой 1,0000 г растворяют при нагревании в 30 см^3 азотной кислоты. Затем приливают 25 см^3 воды, от 100 до 120 см^3 соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты 6 моль/дм^3 и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации серебра 0,1 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/дм^3 и перемешивают.

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают соответственно: 1,5; 3,0; 5,0; 7,0 и 10 см^3 раствора Б; 2,0 и 4,0 см^3 раствора А и доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/дм^3 и перемешивают.

Для построения градуировочного графика приготовленные растворы распыляют в пламени ацетилен-воздух, или пропан-бутан-воздух, как указано в 9.4.4.2

9.4.4 Выполнение измерений

9.4.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

9.4.4.2 Навеску черновой меди массой от 1 до 5 г (в зависимости от массовой доли золота и серебра) помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот, накрывают колбу покровным стеклом (крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Затем раствор нагревают и выпаривают до влажных солей. Приливают от 30 до 50 $см^3$ соляной кислоты молярной концентрацией 2 моль/$дм^3$, нагревают до растворения солей, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доливают до метки этой же кислотой.

Полученные растворы распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и регистрируют поглощение при длинах волн для золота — 242,8 нм и для серебра — 328,1 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массы золота и серебра определяют по градуировочным графикам.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — примерно 0,5 единиц. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или разворачивать горелку.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику.

9.4.5 Обработка результатов измерений

9.4.5.1 Массовую долю золота или серебра X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V}{m}, \qquad (11)$$

где m_1 — массовая концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

V — вместимость мерной колбы, $см^3$;

m — масса навески черновой меди, г.

9.4.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблицах 5 и 6.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

9.4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 5 и 6. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10 Метод измерений массовой доли мышьяка

10.1 Область применения

В настоящем разделе установлен фотометрический метод измерений массовой доли мышьяка в диапазоне от 0,0010 % до 0,50 %.

10.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли мышьяка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 7.

Таблица 7 В процентах

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0007	0,0005	0,0010
Св. 0,0030 » 0,0050 »	0,0011	0,0008	0,0016
» 0,0050 » 0,0100 »	0,0021	0,0015	0,0030

Окончание таблицы 7 *В процентах*

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
Св. 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,003	0,006
» 0,030 » 0,100 »	0,007	0,005	0,012
» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
» 0,30 » 0,50 »	0,07	0,05	0,010

10.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- прибор для отгонки мышьяка;
- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 630 до 670 или 750 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную особой чистоты по ГОСТ 14261 или кислоту соляную по ГОСТ 3118 (очищенную от мышьяка), разбавленную 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, и раствор молярной концентрации 2 моль/дм^3;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3;
- гидразин сернокислый, раствор массовой концентрации 1,5 г/дм^3;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- калий бромистый по ГОСТ 4160;
- бром по ГОСТ 4109;
- реакционную смесь;
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

10.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного мышьяковомолибденового соединения после отделения мышьяка от меди и мешающих элементов путем его отгонки в виде трихлорида мышьяка.

10.5 Подготовка к выполнению измерений

10.5.1 При приготовлении раствора молибденовокислого аммония массовой концентрации 10 г/дм^3 навеску соли массой 10 г растворяют в растворе серной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3, раствор фильтруют, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

10.5.2 При приготовлении реакционной смеси в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 раствора молибденовокислого аммония и 5 см^3 раствора гидразина, доливают до метки водой и перемешивают. Смесь готовят непосредственно перед применением.

10.5.3 Для построения градуировочного графика готовят растворы мышьяка известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации мышьяка 0,1 мг/см^3 навеску мышьяковистого ангидрида массой 0,1320 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 10 см^3 раствора гидроксида натрия, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации мышьяка 0,02 мг/см^3 50,0 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

10.5.4 Построение градуировочного графика

В пять стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают: 0; 0,5; 1,0; 3,0 и 4,0 см^3 раствора Б. В стаканы добавляют по 5 см^3 азотной кислоты, выпаривают досуха и далее измерение продолжают, как указано в 10.6.2. По полученным данным строят градуировочный график.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

10.6 Выполнение измерений

10.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

10.6.2 Навеску черновой меди массой в соответствии с таблицей 8 помещают в стакан вместимостью 250 см^3 и приливают от 10 до 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1.

Таблица 8

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г	Объем кислоты, см^3	Вместимость мерной колбы, см^3	Аликвота раствора, см^3
От 0,001 до 0,005 включ.	5	50	100	20
Св.0,005 » 0,05 »	2	40	250	20
» 0,05 » 0,1 »	1	20	250	10
» 0,1 » 0,5 »	0,5	10	250	5

Стакан накрывают стеклом (крышкой) и нагревают в течение 20 — 30 мин до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Стекло (крышку) снимают, обмывают его водой над стаканом и выпаривают раствор до объема от 3 до 5 см^3. Если замечены корольки серы, то к раствору прибавляют от 2 до 3 см^3 брома, закрывают стеклом (крышкой) и оставляют без нагревания в течение 10 — 15 мин, затем выпаривают до влажных солей.

К остатку приливают 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, доливают от 5 до 10 см^3 воды и выпаривание повторяют.

К остатку приливают от 40 до 50 см^3 воды и переносят раствор в колбу для перегонки. Прибавляют в колбу 4 г гидразина, 1 г бромистого калия и колбу быстро закрывают пробкой, снабженной капельной воронкой и насадкой. В приемник наливают 30 см^3 воды и соединяют все части прибора, в контрольный приемник наливают такой объем воды, чтобы уровень был на 1 (2) мм выше конца трубки.

В перегонную колбу, содержащую анализируемый раствор, вводят через капельную воронку 100 см^3 соляной кислоты, нагревают до кипения и затем перегоняют 2/3 объема жидкости.

Промывают холодильник водой и переносят растворы из приемников в мерную колбу вместимостью от 100 до 250 см^3 и для измерений отбирают аликвоту раствора в соответствии с таблицей 8.

Аликвоту раствора помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают от 10 до 15 см^3 азотной кислоты и выпаривают до сухих солей при температуре от 120 °С до 130 °С. Для полного удаления остатков азотной кислоты стакан помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре от 130 °С до 135 °С в течение 1 — 1,5 ч. Остаток охлаждают и смачивают 2 каплями раствора гидроксида натрия. По истечении 10 — 12 мин к остатку приливают 30 см^3 горячей воды и 4 см^3 реакционной смеси. Нагревают до кипения и кипятят в течение 5 — 6 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 630 до 670 нм или 750 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу мышьяка определяют по градуировочному графику.

10.7 Обработка результатов измерений

10.7.1 Массовую долю мышьяка X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (12)$$

где m_1 — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг;
V — вместимость мерной колбы, см^3;
V_1 — объем аликвоты раствора, см^3;
m — масса навески черновой меди, г;
1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

10.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 7.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

10.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 7. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11 Методы измерений массовой доли серы

11.1 Область применения

В настоящем разделе установлены методы измерений массовой доли серы: гравиметрический — в диапазоне от 0,03 % до 1,00 % и инфракрасной спектрометрии — в диапазоне от 0,010 % до 1,00 %.

11.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли серы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблицах 9 и 10.

Таблица 9 — Гравиметрический метод

В процентах

Диапазон измерений массовой доли серы	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,03 до 0,10 включ.	0,02	0,02	0,03
Св. 0,10 » 0,30 »	0,05	0,05	0,07
» 0,30 » 1,00 »	0,08	0,08	0,1

Таблица 10 — Метод инфракрасной спектрометрии

В процентах

Диапазон измерений массовой доли серы	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,030 включ.	0,003	0,003	0,004
Св. 0,030 » 0,100 »	0,005	0,005	0,007
» 0,10 » 0,30 »	0,02	0,01	0,03
» 0,30 » 1,00 »	0,04	0,03	0,05

11.3 Гравиметрический метод

11.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 900 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;

- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- колбы Кн-2-500-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- эксикатор по ГОСТ 25336, заполненный оксидом кальция или хлористым кальцием.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кальция оксид по ГОСТ 8677, предварительно прокаленный при температуре от 970 °С до 1050 °С;
- кальций хлорид по [7];
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 1:9;
- бром по ГОСТ 4109;
- калий бромистый по ГОСТ 4160;
- калия хлорат (соль бертолетова) по ГОСТ 2713;
- гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3, раствор хранят в течение семи дней;
- барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3 предварительно отфильтрованный, раствор хранят в течение одного года;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3, подкисленный азотной кислотой, раствор хранят в течение одного года, условия хранения по ГОСТ 4212.

11.3.2 Метод измерений

Метод основан на разложении навески черновой меди азотной и соляной кислотами с последующим осаждением серы в виде сульфата бария и определении массы последнего.

11.3.3 Выполнение измерений

11.3.3.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

11.3.3.2 Навеску черновой меди массой от 1 до 5 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют от 2 до 3 капель брома (или от 1 до 2 г бромистого калия или бертолетовой соли), от 15 до 25 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают стеклом и оставляют без нагревания в течение 15 — 20 мин до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота.

Затем помещают на теплое место плиты, медленно упаривают раствор до сиропообразного состояния. Снимают стекло (крышку), обмывают его водой над стаканом, приливают от 10 до 15 см^3 соляной кислоты и выпаривают почти досуха. Добавляют 5 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще один раз. Высушивают остаток при температуре от 130 °С до 150 °С до удаления запаха соляной кислоты.

Сухой остаток смачивают 5 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, приливают от 50 до 70 см^3 горячей воды и кипятят под стеклом в течение 5 — 10 мин. Раствор фильтруют (если есть нерастворимый остаток) через плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают пять или шесть раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:99.

Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Объем раствора должен быть от 250 до 300 см^3. Приливают в колбу 2 см^3 раствора гидроксиламина, закрывают колбу крышкой и кипятят в течение 5 — 7 мин.

В нагретый до кипения раствор вливают при постоянном перемешивании непрерывной струей 100 см^3 горячего раствора хлористого бария. Кипятят в течение 10 — 15 мин и оставляют до следующего дня на теплом месте плиты.

Раствор фильтруют через двойной плотный фильтр «синяя лента», стараясь не переносить на него осадок. В колбу приливают 25 см^3 горячей воды, взбалтывают и выливают на фильтр. Повторяют эту операцию еще два раза. Стенки колбы протирают кусочком фильтра, который помещают на фильтр с осадком. Затем промывают колбу и фильтр многократно горячей водой до отсутствия реакции на хлорид ионы в промывных водах (с раствором азотнокислого серебра).

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют в муфельной печи и прокаливают при температуре от 850 °С до 900 °С до получения постоянной массы. Затем тигель помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

11.3.4 Обработка результатов измерений

11.3.4.1 Массовую долю серы X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 0{,}1374\,100}{m}, \qquad (13)$$

где m_1 — масса навески осадка сернокислого бария, г;
0,1374 — фактор пересчета массы сернокислого бария на серу;
m — масса навески черновой меди, г.

11.3.4.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 9.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

11.3.4.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 9. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

11.4 Метод инфракрасной спектрометрии

11.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- анализатор серы, основанный на принципе инфракрасной спектрометрии;
- индукционную высокочастотную или трубчатую печь, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1100 °С;
- лодочки или тигли огнеупорные керамические, прокаленные при температуре от 900 °С до 1100 °С в течение не менее 1 ч;
- стандартные образцы по ГОСТ 8.315 состава меди или сплавов на основе меди или железа;
- пинцет медицинский по ГОСТ 21241.

При выполнении измерений применяют следующие материалы:

- кислород технический газообразный по ГОСТ 5583;
- магний хлорнокислый (ангидрон) по [8] или другой технической документации;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328 или другим нормативным документам;
- меди (II) оксид по ГОСТ 16539 или другим нормативным документам;
- реагенты в соответствии с инструкцией к анализатору;
- плавни: вольфрам по [9] и другие вещества, обеспечивающие сжигание пробы и результаты контрольного опыта, указанные в 11.4.4.

11.4.2 Метод измерений

Метод основан на измерении светопоглощения газообразного оксида серы (IV) в инфракрасной области спектра после выделения его из навески металла сжиганием в индукционной высокочастотной или трубчатой печи в токе кислорода.

11.4.3 Подготовка к выполнению измерений

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Для градуировки следует использовать стандартные образцы состава меди, сплавов на основе меди или на основе железа.

11.4.4 Выполнение измерений

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

Массовую долю серы определяют параллельно из двух навесок.

В лодочку или тигель помещают навеску анализируемой пробы массой от 0,1000 до 1,000 г, добавляют плавень, масса которого должна быть одинаковой при проведении контрольного опыта, градуировки и анализа, и проводят измерение, как указано в прилагаемой к анализатору инструкции.

Непосредственно перед измерением навески анализируемой пробы проводят контрольный опыт. Для этого в лодочку или тигель помещают навеску плавня такой массой, какую используют при анализе проб, и проводят измерение, как указано выше.

Контрольный опыт следует считать удовлетворительным, если показания массовой доли серы на цифровом табло не превышают значений характеристики погрешности метода измерений (таблица 10). Погрешностью метода измерений считают погрешность нижнего диапазона определяемых интервалов массовых долей серы.

11.4.5 Обработка результатов измерений

Результаты измерения массовой доли серы в процентах выводятся на табло или принтер автоматизированного анализатора.

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 10.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 10. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли свинца

12.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли свинца в диапазоне от 0,002 % до 3,0 %.

12.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли свинца, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 11.

Таблица 11 — В процентах

Диапазон измерений массовой доли свинца	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,002 до 0,005 включ.	0,001	0,001	0,002
Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,003	0,004
» 0,010 » 0,030 »	0,005	0,005	0,007
» 0,030 » 0,100 »	0,028	0,025	0,04
» 0,10 » 0,50 »	0,04	0,04	0,06
» 0,5 » 1,0 »	0,1	0,1	0,2
» 1,0 » 3,0 »	0,3	0,2	0,4

12.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на свинец;
- компрессор воздушный;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- колбы мерные 2-100-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воздух, сжатый под давлением $2 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ Па;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или разбавленную 1:1, 1:9 и 1:95;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или разбавленную 1:9 и 1:95;
- железо по ГОСТ 9849, раствор массовой концентрации 15 г/дм^3 в азотной кислоте молярной концентрации 0,1 моль/дм^3;

- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- пероксид водорода по ГОСТ 10929;
- свинец по ГОСТ 3778, марки С0 и С1;
- растворы свинца известной концентрации;
- градуировочные растворы свинца;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- лантан хлористый или азотнокислый или оксид лантана по [10], [11], [12]; раствор, массовой концентрации 2 мг/см^3.

12.4 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии свинца при длине волны 283,3 нм после введения анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух. При массовой доле свинца менее 0,01 % его соосаждают на гидроксиде железа или лантана.

12.5 Подготовка к выполнению измерений

12.5.1 При приготовлении раствора лантана массовой концентрации 2 мг/см^3 навеску азотнокислого лантана массой 3,1 г или оксида лантана массой 2,4 г, или хлористого лантана массой 5,4 г растворяют в объеме от 10 до 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, полученный раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

12.5.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы свинца известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации свинца 0,1 мг/см^3 навеску свинца массой 0,1000 г растворяют в объеме от 10 до 15 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают до влажных солей. Приливают 50 см^3 азотной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации свинца 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:9 или 1:95, и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации 0,002 мг/см^3 20 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:9 или 1:95, и перемешивают.

12.5.3 Построение градуировочного графиков

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают раствор Б или В в объеме, чтобы соблюдалась линейность графика, приливают 10 см^3 соляной (азотной) кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают. Далее продолжают по 12.6.2. По полученным данным строят градуировочный график (используют при массовой доле свинца более 0,01 %).

Для построения градуировочного графика в ряд стаканов (конических колб) вместимостью от 100 до 250 см^3 помещают раствор Б или В в объеме, чтобы соблюдалась линейность графика. Затем в стаканы (колбы) приливают от 3 до 5 см^3 раствора железа (лантана), от 5 до 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, от 3 до 5 см^3 раствора пероксида водорода, от 80 до 100 см^3 воды и нагревают раствор до кипения. Далее продолжают по 12.6.2. По полученным данным строят градуировочный график (используют при массовой доле свинца менее 0,01 %).

12.6 Выполнение измерений

12.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

12.6.2 При массовой доле свинца менее 0,01 %

Навеску черновой меди массой от 1 до 2 г помещают в стакан (или коническую колбу) вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 15 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до удаления оксидов азота, выпаривая до объема от 1 до 2 см^3. Приливают от 80 до 100 см^3 воды, от 5 до 10 см^3 раствора железа, от 3 до 5 см^3 раствора пероксида водорода и нагревают до кипения.

В раствор приливают раствор аммиака в таком количестве, чтобы медь перешла в аммиачный комплекс, и еще от 5 до 10 см^3 аммиака.

Выдерживают стакан (колбу) в теплом месте плиты до коагуляции осадка. Затем фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» и промывают три или четыре раза горячим раствором аммиака, разбавленным 1:19.

Осадок на фильтре растворяют в 10 — 15 $см^3$ горячей азотной (соляной) кислоты, разбавленной 1:1, и промывают фильтр горячей водой до нейтральной реакции промывных вод (проверка по универсальной индикаторной бумаге), собирая фильтрат и промывные воды в стакан (колбу), в которой проводили осаждение. Раствор после охлаждения помещают в мерную колбу вместимостью 100, 200 или 250 $см^3$ и доливают водой до метки.

Для внесения поправки на массовую долю свинца в реактивах через все стадии измерений проводят контрольный опыт.

Анализируемый раствор вводят в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух атомно-абсорбционного спектрометра, измеряют абсорбцию свинца при длине волны 283,3 нм. Абсорбцию раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — 0,5 единиц.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

12.6.3 При массовой доле свинца более 0,01 %

Навеску черновой меди массой 1 г растворяют при нагревании в объеме от 10 до 15 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до влажных солей. Если после растворения навески остался нерастворимый остаток темного цвета, то приливают от 1 до 2 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают до влажных солей.

Допускается применение других видов разложения навески (например, смесь соляной и азотной кислот, соляной кислоты и т.д.).

Приливают к влажному остатку 10 $см^3$ воды, помещают раствор в мерную колбу вместимостью 250 или 500 $см^3$, доводят до метки азотной (соляной) кислотой, разбавленной 1:9 или 1:95 и перемешивают.

Полученный раствор распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и измеряют поглощение при длине волны 283,3 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

12.7 Обработка результатов измерений

12.7.1 Массовую долю свинца X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{m 1000}, \qquad (14)$$

где m_1 — массовая концентрация свинца, найденная по градуировочному графику, мг/$см^3$;

V — вместимость мерной колбы, $см^3$;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

12.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 11.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

12.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 11. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей сурьмы, мышьяка, олова, висмута, никеля, железа, свинца, цинка, серы, селена, теллура с искровым возбуждением и фотоэлектрической регистрацией спектра

13.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-эмиссионный спектральный метод измерений с искровым возбуждением и фотоэлектрической регистрацией спектра массовых долей сурьмы, мышьяка, олова, висмута, никеля, железа, свинца, цинка, серы, селена, теллура в черновой меди в диапазонах, приведенных в таблице 12.

Таблица 12

В процентах

Компонент	Диапазон массовых долей компонента	Компонент	Диапазон массовых долей компонента
Сурьма	От 0,010 до 0,30 включ.	Цинк	От 0,0030 до 0,030 включ.
Мышьяк	От 0,0060 до 0,30 включ.	Олово	От 0,0010 до 0,090 включ.
Свинец	От 0,010 до 1,00 включ.	Железо	От 0,00060 до 0,060 включ.
Висмут	От 0,0005 до 0,020 включ.	Теллур	От 0,0030 до 0,065 включ.
Никель	От 0,010 до 0,90 включ.	Селен	От 0,0030 до 0,065 включ.
Сера	От 0,0030 до 0,30 включ.		

13.2 Требования к погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений массовых долей сурьмы, мышьяка, олова, висмута, никеля, железа, свинца, цинка, серы, селена, теллура, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 13.

Таблица 13

В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонентов	Характеристика погрешности измерений ±Δ	Предел	
			повторяемости r	воспроизводимости R
Мышьяк	От 0,0030 до 0,0090 включ.	0,0012	0,0010	0,0017
	Св.0,0090 » 0,0300 »	0,0051	0,0040	0,0072
	» 0,030 » 0,090 »	0,018	0,010	0,025
	» 0,090 » 0,300 »	0,043	0,030	0,060
Висмут	От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0004	0,0002	0,0005
	Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0007	0,0003	0,0008
	» 0,0030 » 0,0060 »	0,0011	0,0005	0,0015
	» 0,0060 » 0,0100 »	0,0015	0,0010	0,0020
	» 0,010 » 0,020 »	0,004	0,002	0,004
Никель	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,005	0,006
	Св. 0,030 » 0,100 »	0,017	0,010	0,024
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
	» 0,30 » 0,90 »	0,08	0,07	0,11
Свинец	От. 0,010 до 0,050 включ.	0,005	0,005	0,007
	Св. 0,050 » 0,150 »	0,035	0,020	0,050
	» 0,15 » 0,60 »	0,07	0,05	0,08
	» 0,60 » 1,00 »	0,08	0,07	0,09
Сурьма	От 0,010 до 0,030 включ.	0,006	0,005	0,008
	Св. 0,030 » 0,060 »	0,011	0,008	0,016
	» 0,06 » 0,10 »	0,02	0,01	0,03
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
Сера	От 0,0030 до 0,0100 включ.	0,0010	0,0008	0,0012
	Св. 0,010 » 0,030 »	0,005	0,005	0,007
	» 0,030 » 0,100 »	0,011	0,012	0,018
	» 0,10 » 0,30 »	0,02	0,02	0,03

Окончание таблицы 13

В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонентов	Характеристика погрешности измерений ±Δ	Предел	
			повторяемости *r*	воспроизводимости *R*
Селен	От 0,0030 до 0,0060 включ.	0,0008	0,0010	0,0011
	Св. 0,0060 » 0,0100 »	0,0015	0,0020	0,0020
	» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,005
	» 0,030 » 0,065 »	0,009	0,005	0,010
Теллур	От 0,0030 до 0,0060 включ.	0,0008	0,0010	0,0011
	Св. 0,0060 » 0,0100 »	0,0015	0,0020	0,0020
	» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,005
	» 0,030 » 0,065 »	0,009	0,005	0,010
Цинк	От 0,0030 до 0,0090 включ.	0,0011	0,0010	0,0015
	Св.0,009 » 0,030 »	0,004	0,003	0,005
Железо	От 0,0006 до 0,0020 включ.	0,0004	0,0003	0,0005
	Св.0,0020 » 0,0060 »	0,0006	0,0006	0,0009
	» 0,006 » 0,020 »	0,002	0,0020	0,003
	» 0,020 » 0,060 »	0,007	0,007	0,010
Олово	От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0004	0,0004	0,0006
	Св.0,0030 » 0,0090 »	0,0011	0,0010	0,0015
	» 0,009 » 0,030 »	0,003	0,003	0,004
	» 0,030 » 0,090 »	0,011	0,010	0,015

13.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-эмиссионный «SPECTRO LAB S» или аналогичный;
- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- фрезерный станок «HERZOG», «HK 80 F» или аналогичный;
- станок токарный настольный ТН-150 или аналогичный;
- компрессор модели М 1-7 или аналогичный;
- манометр диапазоном измерений от 0 до 10 МПа;
- высокочастотную плавильную установку «Lifumat Met 3,3 VAC» или аналогичную;
- печь очистки аргона «Rare Gas Purifier MP-2000» или аналогичную;
- изложницу медную или графитовую;
- тигли графитовые;
- тигли керамические;
- носик керамический для тиглей.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- стандартные образцы (СО) состава меди;
- стандартные образцы (СО) состава черновой меди для спектрального анализа;
- аргон по ГОСТ 10157;
- воздух, сжатый под давлением от 4 до 6 МПа;
- смазку силиконовую;
- спирт этиловый по ГОСТ 18300.

13.4 Метод измерений

Метод основан на измерении интенсивности эмиссионных спектральных линий определяемых компонентов в металлическом анализируемом образце и металлических образцах сравнения с ис-

пользованием атомно-эмиссионного спектрометра «SPECTRO LAB S» или другого типа оптического спектрометра с дуговым или искровым источником возбуждения и фотоэлектрической регистрацией спектра.

13.5 Подготовка к выполнению измерений

13.5.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к выполнению измерений проводят в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации спектрометра. Спектрометр градуируют при создании метода с использованием стандартного образца состава меди и строят зависимость интенсивности аналитической линии от массовой доли каждого определяемого компонента. При дальнейшей работе выполняют корректировку градуировочных характеристик в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

Аналитические линии компонентов (каналы) и режимы измерений определяемых компонентов устанавливают в соответствии с используемой методикой измерений.

13.5.2 Требования к пробам

Пробы для измерения должны поступать в виде стружки или монолитного образца, имеющего хотя бы одну плоскую поверхность диаметром не менее 20 мм.

13.5.3 Подготовка проб к измерению

Стружку черновой меди предварительно отмагничивают. Затем навеску стружки черновой меди массой от 30,00 до 50,00 г помещают в керамический тигель или керамический тигель с графитовой вставкой и сплавляют в высокочастотной плавильной установке мощностью 3,3 условных единиц в течение 2 мин до появления «зеленого глаза» в соответствии с инструкцией по эксплуатации «Lifumat Met 3.3 VAC». Пробу получают в виде монолитного образца. Поверхность образца непосредственно перед проведением измерения обрабатывают на фрезерном или токарном станке в соответствии с инструкцией по эксплуатации фрезерного или токарного станка. Аналогично обрабатывают поверхность контрольных проб и стандартных образцов для спектрального анализа. Обработку поверхности образцов осуществляют в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации фрезерного станка. На обработанной поверхности не должно быть раковин, царапин, трещин и шлаковых включений.

13.5.4 Выполнение измерений

Выполнение измерений осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Массовую долю компонентов определяют параллельно в двух образцах.

13.5.5 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений проводят по компьютерной программе и представляют их в виде значений массовых долей определяемых компонентов. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии, что расхождение между их значениями при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблице 13.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать предел воспроизводимости, приведенный в таблице 13. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей платины и палладия

14.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей платины и палладия в диапазоне от 0,25 до 50,0 г/т после предварительного пробирного концентрирования.

14.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей платины и палладия, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности P = 0,95 должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 14.

Таблица 14

В граммах на тонну

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	Характеристика погрешности измерений ±Δ	Предел	
			повторяемости r	воспроизводимости R
Платина,	От 0,25 до 0,50 включ.	0,11	0,11	0,15
палладий	Св. 0,50 » 1,00 »	0,22	0,23	0,31
	» 1,0 » 2,5 »	0,4	0,4	0,5
	» 2,5 » 5,0 »	0,5	0,6	0,7
	» 5,0 » 10,0 »	1,4	1,1	1,9
	» 10,0 » 25,0 »	2,7	3,1	3,8
	» 25,0 » 50,0 »	4,3	5,3	6,1

14.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой «Spectro CIROS^{CCD}» или аналогичный;
- печь муфельную (плавильную) с температурой нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- печь купеляционную с температурой нагрева до 1000 °С;
- изложницу чугунную или стальную;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001, 0,00001, 0,000001 г;
- молоток и наковальню стальные для отбивки свинцового сплава;
- молоток и наковальню стальные шлифованные для расковки корольков;
- щипцы для шерберов;
- щипцы для капелей;
- шерберы внутренним диаметром от 50 до 60 мм, высотой от 23 до 35 мм (при необходимости предварительно глазурованные);
- капели магнезитовые, приготовленные из смеси, состоящей из 85 % порошка периклазового по ГОСТ 10360 марок ППИ 88 ÷ ППИ 91, ППТИ 92 или порошка магнезитового по ГОСТ 4689 и 15 % портландцемента по ГОСТ 10178 марки не ниже 400 (измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой 0,071 по ГОСТ 6613) с добавлением 10 % воды. Перед употреблением капели должны быть высушены.

Примечание — Допускается изготовление капелей другого состава, обеспечивающих проведение измерений с установленной погрешностью;

- колбы Кн-2-100-18 ТХС, Кн-2-750-29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 2-25-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770;
- воронки В-100-150 ХС, В-150-230 ХС по ГОСТ 25336;
- воронки В-36-80 ХС по ГОСТ 25336;
- пипетки по ГОСТ 29227;
- тигли фарфоровые глазурованные по ГОСТ 9147.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 1:5, 1:6, 1:100;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:3;
- кислоту серную по ГОСТ 4204;
- тиомочевину по ГОСТ 6344;
- свинец по ГОСТ 3778 или другим нормативным документам;
- фольгу свинцовую толщиной от 0,1 до 0,3 мм, изготовленную из свинца по ГОСТ 3778 (или другим нормативным документам);
- ртуть (II) азотнокислую 1-водную по ГОСТ 4520, раствор массовой концентрации 26 г/дм^3;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233 и раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;

- буру по ГОСТ 8429 (прокаленную);
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кварц или стекло измельченное;
- шихту для шерберной плавки, состоящую из двух весовых частей прокаленной буры и одной весовой части соды. На 10 кг шихты добавляют 3 кг кварца или измельченного стекла. На одну навеску анализируемой пробы расходуют от 6 до 8 г шихты;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- серу по нормативным документам;
- аргон по ГОСТ 10157;
- платина по ГОСТ 31290;
- палладий по ГОСТ 31291;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- государственные стандартные образцы состава растворов ионов платины и палладия с массовой долей 1 г/дм^3.

14.4 Метод измерений

Метод основан на получении оптических линейчатых спектров излучения атомов и ионов анализируемого вещества пробы при распылении раствора пробы в индуктивно связанную плазму. Связь интенсивности излучения с массовой концентрацией компонента в растворе устанавливают с помощью градуировочного графика.

14.5 Подготовка к выполнению измерений

14.5.1 Приготовление растворов из чистых металлов

Для приготовления раствора платины массовой концентрации 1,0 мг/см^3 навеску платины массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при нагревании в 30 см^3 смеси азотной и соляной кислот (1:3), выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, доводят до кипения, приливают 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:6, и кипятят до растворения солей, охлаждают. Полученный раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:6, и перемешивают. Раствор устойчив в течение одного года.

Для приготовления раствора платины массовой концентрации 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора платины массовой концентрации 1,0 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:6, и перемешивают. Раствор устойчив в течение трех месяцев.

Для приготовления раствора палладия массовой концентрации 1,0 мг/см^3 навеску палладия массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при нагревании в 30 см^3 смеси азотной и соляной кислот (1:3), выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, доводят до кипения, приливают 50 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:6, и кипятят до растворения солей, охлаждают. Полученный раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:6, и перемешивают. Раствор устойчив в течение одного года.

Для приготовления раствора палладия массовой концентрации 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора палладия массовой концентрации 1,0 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:6, и перемешивают. Раствор устойчив в течение трех месяцев.

14.5.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы платины и палладия известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации платины и палладия 100 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 растворов платины и палладия с массовой долей 1 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

Раствор устойчив в течение трех месяцев.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации платины и палладия 10 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора А, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают. Раствор устойчив в течение одного месяца.

14.5.3 Приготовление градуировочных растворов

В ряд мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая последовательно помещают аликвоты раствора Б, раствора А и растворы ионов платины и палладия массовой концентрации 1 мг/см^3 в соответствии

с таблицей 15. Доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают. Растворы устойчивы в течение семи дней.

Таблица 15

Индекс градуировочного раствора	Массовая концентрация основного раствора C, мкг/см^3	Наименование основного раствора	Объем аликвоты раствора, см^3	Массовая концентрация платины (палладия) в растворе сравнения C_1, мкг/см^3
РМ 17-0	0	—	0	0
РМ 17-1	10	Раствор Б	1,5	0,15
РМ 17-2	10	Раствор Б	3,0	0,30
РМ 17-3	100	Раствор А	1,0	1,0
РМ 17-4	100	Раствор А	5,0	5,0
РМ 17-5	1000	ГСО состава раствора ионов платины и палладия	1,0	10,0
РМ 17-6	1000	ГСО состава раствора ионов платины и палладия	2,5	25,0

Примечания

1 В качестве градуировочного раствора М17-0 используют соляную кислоту, разбавленную 1:5.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой и т.д.

3 Для приготовления градуировочных растворов можно использовать растворы, приготовленные из чистых металлов.

14.5.4 Подготовка прибора

В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра запускают рабочую программу и выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем — соответствующего градуировочного раствора.

Рассчитывают градуировочные характеристики.

Примечание — Определение градуировочных характеристик, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект спектрометра.

Контроль стабильности градуировочных характеристик проводят с применением градуировочных растворов РМ 17-3 или РМ 17-4. Градуировочные характеристики признаются стабильными, если отклонение полученного результата от установленного значения массовой концентрации компонента в градуировочном растворе не превышает 10 % отн.

14.5.5 Подготовка проб к измерению

14.5.5.1 Предварительное концентрирование платины и палладия в золото-серебряный королек

Навеску черновой меди массой от 25,00 до 50,00 г помещают в коническую колбу вместимостью 750 см^3, приливают от 30 до 35 см^3 воды, от 10 до 40 см^3 раствора азотнокислой ртути и перемешивают до полной амальгамации стружки. После этого приливают от 100 до 150 см^3 серной кислоты и помещают колбу на горячую плиту. Растворение ведут при нагревании и периодическом перемешивании до полного растворения навески черновой меди. Признаком растворения является изменение окраски раствора из темно-зеленого в светлый серо-голубой. В конце процесса вводят 4 г серы и добавляют от 3 до 4 г тиомочевины.

Примечание — На основании подтверждения контроля качества результатов измерений методом добавок допускается не добавлять серу и тиомочевину при наличии низкой массовой доли металлов платиновой группы и высокой массовой доли серебра в составе пробы.

После охлаждения приливают воду до объема 500 см^3, раствор нагревают до кипения, приливают 30 см^3 раствора хлористого натрия и кипятят до коагуляции осадка, затем охлаждают раствор до температуры от 70 °С до 80 °С и фильтруют через двойной фильтр «белая» или «синяя лента», в конус

которого вложено немного фильтробумажной массы. Обмывают стенки колбы водой, удаляют остатки осадка влажным кусочком фильтра и присоединяют этот кусочек к основному осадку на фильтре. Промывают фильтр два или три раза горячей водой до удаления сернокислой меди с фильтра.

Фильтр с осадком переносят в шербер, помещают в муфельную печь, высушивают и сжигают при температуре от 400 °С до 500 °С, для черновой меди марок МЧ3 — МЧ6 с повышенным содержанием примесей вышеуказанную операцию следует проводить при температуре 600 °С. Затем в шербер добавляют 30 г свинца, шихту для шерберной плавки, помещают в муфельную печь, нагретую до температуры от 950 °С до 1000 °С. Плавку первоначально ведут при закрытой дверце (заслонке) муфельной печи до полного расплавления пробы и появления «глаза» свинца. Затем дверцу (заслонку) муфельной печи при необходимости открывают и продолжают процесс окисления и шлакования при температуре не ниже 950 °С до полного закрытия свинцового блика («глаза») шлаком.

Шербер вынимают из печи, содержимое выливают в изложницу, отбивают сплав от шлака и придают сплаву форму кубика. Далее проводят купелирование.

Купелирование свинцового сплава проводят при температуре от 950 °С до 980 °С на капелях, которые предварительно нагревают до температуры печи. После расплавления свинца дверцу (заслонку) муфельной печи приоткрывают и, когда массы свинца останется незначительно, дверцу (заслонку) закрывают. В конце купелирования происходит бликование, затем потемнение и затвердевание золотосеребряного королька. После этого капель извлекают из муфельной печи, охлаждают, очищают королек от приставших частичек капели и взвешивают. Если масса менее 200 мг, то доводят серебром до нужного веса, заворачивают в свинцовую фольгу и сплавляют на капели при температуре от 950 °С до 980 °С в течение 10 — 11 мин. Королек охлаждают, очищают, промывают водой, высушивают при температуре от 400 °С до 500 °С.

14.5.5.2 Приготовление раствора для измерений

Золото-серебряный королек помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ и растворяют при нагревании в 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, фильтруют нерастворимый осадок через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают азотной кислотой, разбавленной 1:4, затем горячей водой. Получают раствор В.

Фильтр с осадком сушат и озоляют в фарфоровом тигле при температуре от 600 °С до 900 °С в течение 30 мин. К остатку после озоления приливают 15 $см^3$ смеси азотной и соляной кислот (1:3), обмывая стенки тигля, оставляют на 20 (30) мин на плите при умеренном нагревании. Содержимое тигля охлаждают и фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывают раствором соляной кислоты, разбавленной 1:5. Получают раствор Г.

В раствор В по каплям приливают соляную кислоту, разбавленную 1:1, до полного осаждения серебра, не допуская избытка соляной кислоты, выдерживают на плите при умеренном нагревании (не допуская кипения) до коагуляции осадка, фильтруют. Осадок хлорида серебра промывают соляной кислотой, разбавленной 1:100. Получают раствор Д.

Полученные растворы Г и Д объединяют в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, упаривают до объема 5 (10) $см^3$, переводят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

14.5.6 Проведение измерений

Настройку спектрометра, параметры измерений устанавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Для достижения оптимальных значений по чувствительности и точности определения компонентов измерение интенсивности аналитических спектральных линий определяемых компонентов проводят при длинах волн, указанных в таблице 16.

Таблица 16

Определяемый компонент	Длина волны, нм
Платина	265,945
Палладий	340,458
Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.	

Измерение следует начинать по истечении от 20 до 30 мин после зажигания плазмы для стабилизации условий измерений.

При выполнении измерений последовательно вводят в плазму растворы контрольного опыта, градуировочные растворы, анализируемые растворы проб. Для каждого раствора выполняют по три измерения интенсивности аналитической линии каждого компонента и вычисляют среднее значение.

С помощью градуировочной зависимости находят значение массовой концентрации определяемого компонента в растворе.

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе автоматически выводятся на экран монитора.

14.5.7 Обработка результатов

14.5.7.1 Массовую долю определяемого компонента X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV}{m}, \qquad (15)$$

где C — массовая концентрация определяемого компонента в пробе, мкг/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески пробы, г.

14.5.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 14.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 14. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

15 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли палладия

15.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-абсорционный метод измерений массовой доли палладия в диапазоне от 0,10 до 10,0 г/т.

15.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли палладия, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности P = 0,95 должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 17.

Таблица 17 — В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли палладия	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,10 до 0,25 включ.	0,08	0,08	0,12
Св. 0,25 » 0,50 »	0,11	0,11	0,18
» 0,50 » 1,00 »	0,22	0,22	0,36
» 1,0 » 2,5 »	0,4	0,4	0,6
» 2,5 » 5,0 »	0,5	0,6	0,8
» 5,0 » 10,0 »	1,4	1,1	2,3

15.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на палладий;

- компрессор воздушный;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- пробирки П-2-20-13/23 по ГОСТ 1770;
- воронки делительные ВД-1-100 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:
- воздух, сжатый под давлением от $2 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^5$ Па;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:3 и 1:10, и раствор молярной концентрации 2 моль/дм^3;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- палладий по ГОСТ 31291;
- государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора ионов палладия;
- алкиланилин (АА) по технической документации;
- толуол по ГОСТ 5789;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС.

15.4 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии палладия после введения анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

15.5 Подготовка к выполнению измерений

15.5.1 Приготовление растворов

15.5.1.1 Приготовление раствора алкиланилина (АА) в толуоле

Одну объемную часть АА и две объемные части толуола смешивают и помещают в делительную воронку, приливают равный объем соляной кислоты и встряхивают в течение 5 мин. Нижний слой отделяют, приливают свежую порцию соляной кислоты. Операцию повторяют четыре или пять раз до получения слабоокрашенного нижнего слоя. Промывают органическую фазу раствором соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3 и отстаивают в течение суток. Раствор АА в толуоле отделяют, сливают в склянку из темного стекла и хранят в холодильнике.

15.5.1.2 Приготовление раствора для экстракции

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 40 см^3 раствора АА, доливают до метки толуолом и перемешивают.

15.5.1.3 Приготовление раствора известной концентрации

При приготовлении раствора А массовой концентрации палладия 0,1 мг/см^3 навеску палладия массой 0,1000 г растворяют в объеме 10 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1) при нагревании. Полученный раствор упаривают до влажных солей и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:3, и перемешивают.

В качества раствора известной концентрации допускается использовать ГСО состава раствора ионов палладия с массовой концентрацией палладия 0,1 мг/см^3.

Раствор А хранят не более шести месяцев.

15.5.1.4 Приготовление градуировочных растворов

При приготовлении раствора палладия Pd 20 массовой концентрации 20 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 раствора А, приливают 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:3, и 25 см^3 раствора для экстракции. Проводят экстракцию в течение 14 — 20 мин. Экстракт отделяют в делительной воронке.

При приготовлении раствора палладия Pd 0,4 массовой концентрации 0,4 мкг/см^3 в пробирку помещают 0,2 см^3 раствора Pd 20 и 9,8 см^3 толуола и перемешивают.

При приготовлении раствора палладия Pd 1 массовой концентрации 1,0 мкг/см^3 в пробирку помещают 0,5 см^3 раствора Pd 20 и 9,5 см^3 толуола и перемешивают.

При приготовлении раствора палладия Pd 2 массовой концентрации 2,0 мкг/см^3 в пробирку помещают 1 см^3 раствора Pd 20 и 9,0 см^3 толуола и перемешивают.

При приготовлении раствора палладия Pd 5 массовой концентрации 5,0 мкг/см^3 в пробирку помещают 2,5 см^3 раствора Pd 20 и 7,5 см^3 толуола и перемешивают.

При приготовлении раствора палладия Pd 10 массовой концентрации 10,0 мкг/см^3 в пробирку помещают 5 см^3 раствора Pd 20 и 5 см^3 толуола и перемешивают.

Растворы хранят не более трех месяцев.

15.5.1.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика приготовленные растворы распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

По оси абсцисс откладывают массовую концентрацию определяемого компонента в растворах в микрограммах на кубический сантиметр, по оси ординат — соответствующие значения аналитических сигналов.

15.6 Выполнение измерений

15.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

15.6.2 Подготовка проб к выполнению измерений

Навеску черновой меди в соответствии с таблицей 18 помещают в стакан (или коническую колбу) вместимостью 250 см^3, приливают от 25 до 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот (3:1) и упаривают при умеренном нагревании досуха без прокаливания. Для более полного удаления азотной кислоты к сухому остатку приливают 10 см^3 соляной кислоты и упаривание повторяют.

Таблица 18

Ориентировочная массовая доля палладия, г/т	Масса навески черновой меди, г
От 0,1 до 2,0 включ.	5
Св. 2,0 до 5,0 включ.	2
Св.5,0 до 10,0 включ.	1

Для более полного удаления азотной кислоты к сухому остатку приливают 10 см^3 соляной кислоты и упаривание повторяют. К сухому остатку приливают 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:3, и нагревают до растворения солей. Раствор отфильтровывают. Объем фильтрата не должен превышать 100 — 110 см^3 вместе с промывным раствором соляной кислоты, разбавленной 1:10. В фильтрат приливают 2 см^3 раствора для экстракции, экстрагируют в течение 14 — 20 мин. Экстракт после полного расслоения направляют на выполнение измерений.

15.6.3 Выполнение измерений

Подготовку к работе и включение атомно-абсорбционного спектрометра выполняют согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Экстракт, полученный по 15.6.2, вводят в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух атомно-абсорбционного спектрометра, измеряют абсорбцию палладия. Абсорбцию экстракта измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

Измерение проводят одновременно с растворами контрольного опыта и растворами для построения градуировочного графика.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

15.7 Обработка результатов измерений

15.7.1 Массовую долю палладия X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV}{m}, \qquad (16)$$

где C — массовая концентрация палладия в экстракте, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V — объем раствора для экстракции, см^3;

m — масса навески черновой меди, г.

15.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 17.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

15.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 17. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

16 Атомно-эмиссионной спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей мышьяка, висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова и цинка

16.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей мышьяка, висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова и цинка в черновой меди в диапазонах, приведенных в таблице 19.

Таблица 19 В процентах

Определяемый компонент	Диапазон массовых долей компонента
Мышьяк	От 0,0050 до 0,40 включ.
Висмут	От 0,0020 до 0,050 включ.
Железо	От 0,0025 до 0,080 включ.
Никель	От 0,020 до 1,50 включ.
Свинец	От 0,050 до 0,60 включ.
Сурьма	От 0,010 до 0,40 включ.
Олово	От 0,0030 до 0,080 включ.
Цинк	От 0,0020 до 0,030 включ.

16.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей мышьяка, висмута, железа, сурьмы, свинца, никеля, олова, цинка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 20.

Таблица 20 В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
			повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
Мышьяк	От 0,0050 до 0,0100 включ.	0,0020	0,0020	0,0028
	Св. 0,010 » 0,025 »	0,004	0,004	0,005
	» 0,025 » 0,050 »	0,009	0,009	0,012
	» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,013	0,018

Окончание таблицы 20 *В процентах*

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
			повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
Мышьяк	Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,03	0,03	0,04
	» 0,20 » 0,40 »	0,05	0,05	0,07
Висмут	От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0009	0,0008	0,001
	Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0017	0,0016	0,0022
	» 0,010 » 0,025 »	0,003	0,003	0,004
	» 0,025 » 0,050 »	0,006	0,006	0,008
Железо	От 0,0025 до 0,0050 включ.	0,0010	0,0009	0,0013
	Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0017	0,0013	0,0019
	» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,003	0,004
	» 0,030 » 0,080 »	0,008	0,007	0,010
Никель	От 0,020 до 0,050 включ.	0,008	0,008	0,011
	Св. 0,050 » 0,100 »	0,017	0,014	0,019
	» 0,10 » 0,25 »	0,03	0,03	0,04
	» 0,25 » 0,60 »	0,07	0,06	0,08
	» 0,60 » 1,50 »	0,1	0,09	0,13
Свинец	От 0,050 до 0,100 включ.	0,019	0,018	0,025
	Св. 0,10 » 0,30 »	0,03	0,03	0,04
	» 0,30 » 0,60 »	0,06	0,06	0,09
Сурьма	От 0,010 до 0,025 включ.	0,005	0,005	0,007
	Св. 0,025 » 0,050 »	0,010	0,010	0,014
	» 0,050 » 0,100 »	0,017	0,018	0,025
	» 0,10 » 0,20 »	0,03	0,04	0,05
	» 0,20 » 0,40 »	0,04	0,05	0,07
Олово	От 0,0030 до 0,0050 включ.	0,0012	0,0012	0,0017
	Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0014	0,0013	0,0018
	» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,003	0,004
	» 0,030 » 0,080 »	0,006	0,005	0,007
Цинк	От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0009	0,0008	0,0011
	Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0015	0,0014	0,0020
	» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,003	0,004

16.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения со всеми принадлежностями;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- колбы мерные 2-100-2, по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2-100-13/23 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;

- цилиндры 3-25-2 по ГОСТ 1770;
- мензурки 50 по ГОСТ 1770;
- крышки фарфоровые по ГОСТ 9147.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 или разбавленную 1:1;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 или разбавленную 1:1 и 1:5;
- аргон газообразный по ГОСТ 10157;
- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов мышьяка с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3;
- государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова, цинка с массовыми концентрациями 1,0 мг/см^3;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

16.4 Метод измерений

Метод основан на возбуждении атомов раствора пробы в индуктивно связанной плазме и измерении интенсивности эмиссии излучения определяемого компонента при распылении раствора анализируемой пробы в плазму. Связь интенсивности излучения с массовой концентрацией компонента в растворе устанавливают с помощью градуировочного графика.

16.5 Подготовка к выполнению измерений

16.5.1 Подготовка прибора к выполнению измерений

Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

16.5.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова, цинка 0,100 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 растворов висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова, цинка с массовыми концентрациями 1,0 мг/см^3. Раствор доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают. Раствор А устойчив в течение трех месяцев.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации мышьяка, висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова, цинка 0,01 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 раствора А и 10 см^3 раствора иона мышьяка массовой концентрации 0,1 мг/см^3. Раствор доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают. Раствор Б устойчив в течение семи дней.

При приготовлении раствора В массовой концентрации меди 100 мг/см^3 навеску меди массой 10,0000 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 30 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, выдерживают под фарфоровой крышкой до полного растворения при нагревании, крышку и стенки колбы обмывают водой. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем раствора доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение одного года.

Примечание — Допускается использование других методик приготовления растворов компонентов известной концентрации, а также использование аттестованных смесей, при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 22.

16.5.3 Построение градуировочных графиков

16.5.3.1 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов аликвоты растворов известной концентрации в соответствии с таблицей 21 помещают в мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая, приливают 10 см^3 раствора В, объем раствора доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

16.5.3.2 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра, запускают рабочую программу и выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем — соответствующего градуировочного раствора.

Рассчитывают градуировочные характеристики.

Примечание — Определение градуировочных характеристик, обработку и хранение результатов градуировки проводят с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект спектрометра.

Таблица 21

Наименование компонента	Массовая концентрация градуировочных растворов, массовая концентрация и объем растворов известной концентрации														
	Раствор 1			Раствор 2			Раствор 3			Раствор 4			Раствор 5		
	С	V	C_1	С	V	C_1	С	V	C_1	С	V	C_1	С	V	C_1
Мышьяк	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Висмут	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Железо	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Никель	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Свинец	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Сурьма	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Олово	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Цинк	0,01	2,0	0,2	0,01	5,0	0,5	0,1	1,0	1,0	0,1	3,0	3,0	0,1	10,0	10,0
Медь	C=10, V=10, C_1=10000														

Примечания

1 C — массовая концентрация раствора известной концентрации, мг/см^3, V — объем аликвоты раствора известной концентрации, см^3; C_1 — массовая концентрация определяемого компонента, мкг/см^3.

2 Данные сведения носят рекомендательный характер и могут быть изменены в зависимости от чувствительности эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, однородности анализируемого материала и т. д.

16.6 Выполнение измерений

16.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

Одновременно через все стадии подготовки проб к измерению проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

16.6.2 Навеску черновой меди массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 смеси азотной и соляной кислот (3:1), растворяют под фарфоровой крышкой в течение 30 — 40 мин, крышку обмывают дистиллированной водой над колбой, затем выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 5 см^3 соляной кислоты и выпаривают до удаления оксидов азота. Соли растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

В случае если массовая доля определяемого компонента в растворе пробы превышает диапазон градуировки, раствор пробы разбавляют. В зависимости от массовой доли определяемых компонентов значения разбавлений анализируемых растворов приведены в таблице 22.

Таблица 22

Диапазон определяемых концентраций, %	Объем аликвоты раствора, см^3	Объем колбы, см^3
От 0,10 до 0,50 включ.	10	50
Св. 0,50 » 1,00 »	5	50
» 1,00 » 1,50 »	2	50

16.6.3 Настройку спектрометра, мощность генератора, расход аргона, высоту регистрируемой зоны плазмы, время стабилизации плазмы и другие параметры задают согласно инструкции по эксплуатации прибора. Для достижения оптимальных значений по чувствительности и точности определения компонентов измерение интенсивности аналитических спектральных линий определяемых компонентов проводят при длинах волн, указанных в таблице 23.

Таблица 23

Определяемый компонент	Длина волны, нм
Мышьяк	193,759
Висмут	190,24
Железо	259,94
Никель	231,604; 341,476; 220,670
Свинец	283,307; 405,783
Сурьма	206,833
Олово	189,991
Цинк	334,502
Примечание — Допускается применение других длин волн при условии обеспечения требуемых метрологических характеристик.	

16.6.4 Измерение следует начинать по истечении от 20 до 30 мин после зажигания плазмы для стабилизации условий измерений.

16.6.5 При выполнении измерений последовательно вводят в плазму растворы контрольного опыта, градуировочные растворы, анализируемые растворы проб. Для каждого раствора выполняют по три измерения интенсивности аналитической линии каждого компонента и вычисляют среднее значение.

С помощью градуировочной зависимости находят значение массовой концентрации определяемого компонента в растворе.

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе автоматически выводятся на экран монитора.

16.7 Обработка результатов измерений

16.7.1 Массовую долю определяемого компонента X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CVV_2 100}{V_1 m 1000}, \qquad (17)$$

где C — массовая концентрация компонента, полученная по графику в пробе, мкг/см^3;
V — объем мерной колбы, см^3;
V_2 — объем мерной колбы для аликвоты раствора, см^3;
V_1 — объем аликвоты раствора, см^3;
m — масса навески пробы, г;
1000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

16.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 20.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

16.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 20. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

17 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей мышьяка, никеля, сурьмы, висмута, свинца с дуговым источником возбуждения

17.1 Область применения

В настоящем разделе установлен метод измерений массовых долей мышьяка, никеля, сурьмы, висмута, свинца в диапазонах, приведенных в таблице 24, с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с дуговым источником возбуждения.

Таблица 24

Определяемый компонент	Диапазон массовых долей компонента, %
Мышьяк	От 0,010 до 0,10 включ.
Никель	От 0,010 до 0,90 включ.
Сурьма	От 0,010 до 0,30 включ.
Висмут	От 0,0002 до 0,0140 включ.
Свинец	От 0,010 до 0,40 включ.

17.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей мышьяка, никеля, сурьмы, висмута, свинца, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 25.

Таблица 25

В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	Характеристика погрешности измерений ± Δ	Предел	
			повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
Мышьяк	От 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,003	0,006
	Св. 0,03 » 0,10 »	0,01	0,01	0,02
Никель	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,006	0,008
	Св. 0,03 » 0,10 »	0,01	0,01	0,02
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
	» 0,30 » 0,90 »	0,05	0,06	0,08
Сурьма	От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,006	0,007
	Св. 0,03 » 0,10 »	0,01	0,01	0,02
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
Висмут	От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0001	0,0001	0,0002
	Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0003	0,0002	0,0005
	» 0,0010 » 0,0030 »	0,0004	0,0003	0,0006
	» 0,0030 » 0,0060 »	0,0006	0,0006	0,0008
	» 0,0060 » 0,0140 »	0,0016	0,0012	0,0022
Свинец	От 0,010 до 0,014 включ.	0,0017	0,0012	0,0027
	Св. 0,014 » 0,030 »	0,004	0,003	0,006
	» 0,03 » 0,10 »	0,01	0,01	0,02
	» 0,10 » 0,40 »	0,03	0,04	0,05

17.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- оптический эмиссионный спектрометр с дуговым источником возбуждения спектра;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- печь муфельную с температурой нагрева до 600 °С;
- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- электроды графитовые спектральные;

- порошок графитовый спектральный;
- чашки выпарительные;
- ступку агатовую или из органического стекла с пестиком (допускается использование ступок фарфоровых по ГОСТ 9147).

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1;
- стандартные образцы (СО) состава черновой меди.

17.4 Метод измерений

Метод основан на измерении интенсивности спектральных линий определяемых компонентов в анализируемом образце и образцах сравнения с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с дуговым источником возбуждения и фотоэлектрической регистрацией спектра.

17.5 Подготовка к выполнению измерений

17.5.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к выполнению измерений проводят в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации.

Спектрометр градуируют при создании метода с использованием СО состава черновой меди и строят зависимость интенсивности аналитической линии от массовой доли определяемого компонента. При дальнейшей работе выполняют корректировку градуировочных характеристик.

Графитовые электроды затачивают на станке для заточки электродов согласно инструкции по эксплуатации. Верхний электрод — с усеченным конусом, нижний — с кратером глубиной от 3,5 до 5,0 мм и диаметром от 3,0 до 3,5 мм.

17.6 Выполнение измерений

17.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

17.6.2 Подготовка проб к выполнению измерений

Навеску черновой меди массой 1 г помещают в выпарительную чашку, приливают от 5 до 10 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают досуха на бане. Чашку с сухими солями помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре 550 °С в течение 30 мин. После охлаждения полученный оксид меди растирают в ступке и от полученного порошка оксида меди отбирают навеску массой 0,50 г, перемешивают ее с 0,50 г спектрального (графитового) порошка. Подготовленную пробу набивают в кратер графитового электрода.

17.6.3 Выполнение измерений

Электроды устанавливают в штатив спектрометра на расстоянии 1 мм друг от друга.

Настройку спектрографа, мощность генератора и другие параметры задают согласно инструкции по эксплуатации приборов.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

17.7 Обработка результатов измерений

17.7.1 Обработку результатов измерений проводят по заданной программе и представляют их в виде массовых долей определяемых компонентов.

17.7.2 За результат измерения принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 25.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

17.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 25. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

18 Атомно-абсорбционный метод измерений массовых долей никеля, сурьмы и свинца

18.1 Область применения

В настоящем разделе установлен атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли никеля, сурьмы и свинца в диапазонах в соответствии с таблицей 26.

Таблица 26

Определяемый компонент	Диапазон массовых долей компонента, %
Никель	От 0,01 до 1,0 включ.
Сурьма	От 0,01 до 0,50 включ.
Свинец	От 0,01 до 0,50 включ.

18.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей никеля, сурьмы и свинца, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 27.

Таблица 27

В процентах

Определяемый компонент	Диапазон измерений массовых долей компонента	Характеристика погрешности измерений $\pm\Delta$	Предел	
			повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
Никель	От 0,010 до 0,020 включ.	0,003	0,003	0,005
	Св. 0,02 » 0,050 »	0,007	0,007	0,013
	» 0,05 » 0,10 »	0,016	0,015	0,027
	» 0,10 » 0,20 »	0,03	0,03	0,05
	» 0,20 » 0,50 »	0,07	0,07	0,13
	» 0,50 » 1,00 »	0,16	0,15	0,27
Сурьма	От 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,004	0,007
	Св. 0,030 » 0,050 »	0,008	0,008	0,014
	» 0,050 » 0,100 »	0,016	0,016	0,027
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,04	0,07
	» 0,30 » 0,50 »	0,08	0,08	0,14
Свинец	От 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,003	0,006
	Св. 0,030 » 0,050 »	0,007	0,007	0,012
	» 0,050 » 0,100 »	0,014	0,013	0,023
	» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
	» 0,30 » 0,50 »	0,07	0,07	0,12

18.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на никель, сурьму, свинец;
- компрессор воздушный;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;

- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- колбы мерные 2-50-2, 2-100—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воздух, сжатый под давлением от $2 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^5$ Па;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 1:10;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1, и раствор молярной концентрации 1,0 моль/дм^3;
- государственный стандартный образец (ГСО) меди марки ВСМО;
- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов никеля;
- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов сурьмы;
- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора ионов свинца;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

18.4 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансных линий никеля при длине волны 232,0 нм, сурьмы при длине волны 217,9 нм, свинца при длине волны 283,3 нм после введения анализируемых растворов в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух. Переведение пробы в раствор осуществляют кислотной обработкой навески черновой меди.

18.5 Подготовка к выполнению измерений

18.5.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы никеля, сурьмы и свинца известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации 0,1 мг/см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают по 5 см^3 растворов никеля, сурьмы и свинца массовыми концентрациями 1,0 мг/см^3. Раствор доливают до метки азотной кислотой молярной концентрации 1,0 моль/дм^3 и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации 0,01 мг/см^3 10,0 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Растворы устойчивы в течение шести месяцев.

Для приготовления растворов с известной концентрацией металлов допускается использовать металлы и их соединения, содержащие не менее 99,9 % основного вещества.

18.5.2 Приготовление раствора меди массовой концентрации 100 г/дм^3

При приготовлении раствора меди массовой концентрации 100 г/дм^3 навеску меди массой 10,0 г растворяют в 70 — 80 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, полученный раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив не более шести месяцев.

18.5.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию градуировочных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 см^3 или 50 см^3 помещают аликвоты растворов определяемых компонентов известной концентрации согласно таблице 28. В колбу приливают 2 см^3 раствора меди массовой концентрации 100 г/дм^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

Таблица 28

Компонент	Номер раствора	Исходный раствор	Аликвота раствора компонента, см^3	Объем колбы	Массовая концентрация компонента, мкг/см^3
Никель	1	Б	2	100	0,200
	2	А	1	100	1,000
	3	А	5	100	5,000

Окончание таблицы 28

Компонент	Номер раствора	Исходный раствор	Аликвота раствора компонента, $см^3$	Объем колбы	Массовая концентрация компонента, $мкг/см^3$
Никель	4	А	10	100	10,000
	5	А	10	50	20,000
Сурьма	1	Б	2	100	0,21
	2	А	1	100	1,01
	3	А	2	100	2,01
	4	А	5	100	5,01
	5	А	5	50	10,01
Свинец	1	Б	2	100	0,21
	2	А	1	100	1,01
	3	А	2	100	2,01
	4	А	5	100	5,01
	5	А	5	50	10,01

Примечания

1 Концентрации градуировочных растворов никеля, сурьмы, свинца носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного прибора, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать 3—7 градуировочных растворов, но не менее 3.

2 Массовая концентрация градуировочных растворов рассчитана без учета примесей в стандартном образце меди.

Для построения градуировочного графика градуировочные растворы вводят в пламя ацетилен-воздух по 18.6.

По оси абсцисс откладывают массовую концентрацию определяемого компонента в градуировочных растворах, выраженную в микрограммах на кубический сантиметр, по оси ординат — соответствующие значения аналитических сигналов.

18.6 Выполнение измерений

18.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

18.6.2 Навеску черновой меди массой 0,5 г помещают в стакан или колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 20 — 25 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, при слабом нагревании. Если растворение в азотной кислоте не проходит, то приливают от 2 до 5 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревание до растворения навески. Затем переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$,охлаждают, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:1, и перемешивают.

Для внесения поправки на массовые доли никеля, сурьмы и свинца в реактивах через все стадии измерений проводят контрольный опыт.

18.6.3 Анализируемый раствор вводят в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбции: никеля — при длине волны 232,0 нм; сурьмы — при длине волны 217,6 нм; свинца — при длине волны 283,3 нм. Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — примерно 0,5 единиц. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или разворачивать горелку.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику.

18.7 Обработка результатов измерений

18.7.1 Массовую долю никеля, сурьмы или свинца X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV100}{m1000 \cdot 1000}, \quad (18)$$

где C — массовая концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, с учетом значения контрольного опыта, мкг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

18.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 27.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

18.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать предел воспроизводимости, приведенный в таблице 27. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 6-09-3901—75	Диэтилдитиокарбамат свинца (II)
[2] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[3] Технические условия ТУ 6-09-1181—89	Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1—10 и 7—13
[4] Технические условия ТУ 6-09-4119—75	Кристаллический фиолетовый ("N,N,N,N,N,N"-гексаметилпарарозанилин хлористый), квалификации чистый для анализа
[5] Технические условия ТУ 6-09-5393—88	Олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое)
[6] Фармакопейная статья ФС 42-2668—95	Аскорбиновая кислота фармакопейная
[7] Технические условия ТУ 6-09-4711—81	Кальций хлорид обезвоженный (кальций хлористый)
[8] Технические условия ТУ 6-09-3880—75	Магний хлорнокислый (ангидрон)
[9] Технические условия ТУ 48-19-30—91	Штабики вольфрамовые сварные, ос.ч.
[10] Технические условия ТУ 48-4-523—90	Окиси редкоземельных металлов: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия
[11] Технические условия ТУ 6-09-4773—84	Хлориды иттрия и редкоземельных элементов (лантана, празеодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, неодима, самария)
[12] Технические условия ТУ 6-09-4770—79	Карбонаты иттрия и редкоземельных элементов (соли углекислые иттрия и редкоземельных элементов), химически чистый, чистый

УДК 669.3:546.56.06:006.354 ОКС 77.120.30

Ключевые слова: черновая медь, примеси, методы анализа, метод измерений, общие требования, раствор, стандартный образец, атомно-абсорбционный метод, массовая концентрация, раствор известной концентрации, градуировочный график

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 06.10.2014. Подписано в печать 20.11.2014. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 6,98. Уч.-изд. л. 6,40. Тираж 37 экз. Зак. 4685.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru