УДК 622—15.546.56:546.56.001.4

Настоящий стандарт СЭВ является обязательным в рамках Конвенции о применении стандартов СЭВ

СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ	СТАНДАРТ СЭВ КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ Электрогравиметрический и йодометрический методы определения содержания меди	СТ СЭВ 448—77 Взамен РС 1486—68 и РС 2209—69 Группа А39

Настоящий стандарт СЭВ распространяется на медные концентраты с содержанием меди от 5 до 40%.

При определении содержания меди в медных концентратах должны быть соблюдены требования СТ СЭВ 314—76.

1. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1.1. **Сущность метода**

Метод основан на электролитическом осаждении меди при плотности тока 2 А/дм² из сернокисло-азотнокислого раствора, содержащего сульфат аммония, после отделения мешающих примесей. Оставшуюся в осадке гидроокись железа и в электролизе медь определяют фотометрированием с купризоном при 600 нм.

1.2. **Аппаратура**

1.2.1. Установка для электролиза.

1.2.2. Платиновые сетчатые электроды с поверхностью катода 1 дм².

1.2.3. Термовентилятор.

1.2.4. Фотометр.

1.3. **Реактивы и растворы**

1.3.1. Кислота азотная d 1,40 и раствор 1+1.

1.3.2. Кислота серная d 1,84 и раствор 1+1.

1.3.3. Кислота бромистоводородная d 1,38.

1.3.4. Кислота лимонная одноводная.

1.3.5. Аммиак d 0,91.

1.3.6. Натрий хлористый, 0,1 м раствор.

1.3.7. Мочевина.

1.3.8. Купризон.

1.3.9. Этанол, 96% (об.).

1.3.10. Медь 99,9%.

1.3.11. Раствор цитрата аммония. 300 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют 200 см³ аммиака, ох-

Утвержден Постоянной Комиссией по стандартизации
Улан-Батор, июнь 1977 г.

gost.e-ecolog.ru

лаждают, вновь добавляют 200 см³ аммиака, охлаждают и разбавляют водой до 1000 см³.

1.3.12. Раствор купризона. 1 г измельченного купризона перемешивают с 5 см³ этанола, растворяют в 900 см³ воды при температуре 60—70°С и после охлаждения доливают водой до 1000 см³. Раствор хранят в темном месте. Раствор пригоден в течение 3 суток.

1.3.13. *Растворы меди*

Раствор А. Растворяют 0,5 г меди в 20 см³ азотной кислоты 1+1. Раствор кипятят до удаления окислов азота, переливают в мерную колбу емкостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,5 мг меди.

Раствор Б. Отбирают пипеткой 20 см³ раствора А в мерную колбу емкостью 1000 см³, добавляют 5 см³ серной кислоты 1+1, доливают водой до 1000 см³ и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг меди. Раствор Б готовят в день его применения.

1.4. ***Проведение анализа***

Навеску пробы массой 2,500 г смачивают 5 см³ воды в химическом стакане емкостью 600 см³, приливают 40 см³ азотной 1+1, 25 см³ серной кислот и выпаривают досуха. Если в процессе выпаривания появляется темно-коричневая или черная окраски раствора, то выпаривание прерывают и добавляют в горячий раствор по каплям азотную кислоту *d* 1,40 до появления яркой окраски. Если во время дальнейшего выпаривания вновь появляется темная окраска, то обработку азотной кислотой *d* 1,40 повторяют. Затем раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, приливают 10 см³ бромистоводородной кислоты, а затем выпаривают досуха, приливают 40 см³ серной кислоты *d* 1,84, 100 см³ воды и медленно нагревают раствор до кипения. Прибавляют 1; 1,5 или 2 см³ раствора хлорида натрия (в зависимости от содержания серебра соответственно менее 0,1%; 0,1—0,3% или свыше 0,3%). Раствор кипятят 3 мин, охлаждают, переливают с осадком в мерную колбу емкостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Содержимое мерной колбы фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую коническую колбу емкостью 500 см³, отбрасывая первые 15—25 см³ фильтрата.

Отбирают пипеткой 100 см³ фильтрата в химический стакан емкостью 600 см³, приливают 200 см³ воды, нагревают до 70—80°С, приливают аммиак до образования интенсивно-синей окраски раствора и в избыток 10 см³. Образовавший-

ся осадок гидроокисей отстаивают не более 5 мин и раствор фильтруют через фильтр средней плотности в химический стакан емкостью 600 см³. Фильтр и осадок промывают три раза теплой водой. Осадок с фильтра смывают в тот же стакан, в котором проводилось осаждение. На фильтр приливают 20 см³ теплой азотной кислоты и затем горячей водой промывают фильтр до обесцвечивания. Раствор нагревают до полного растворения осадка. Приливают 300 см³ воды, нагревают до 70—80°С, приливают аммиак до полного осаждения гидроокисей и в избытке 10 см³. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности во второй химический стакан емкостью 600 см³. Фильтр и осадок промывают три раза теплой водой. Осадок гидроокисей смывают с фильтра горячей водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Остаток на фильтре растворяют в том же стакане 10 см³ теплой азотной кислоты. Фильтр промывают горячей водой до обесцвечивания. Раствор нагревают до полного растворения осадка и сохраняют для фотометрического определения меди, адсорбированной гидроокисями.

Фильтраты в химических стаканах емкостью по 600 см³ выпаривают каждый до объема 100 см³, затем добавляют серную кислоту 1+1 до обесцвечивания (кислой реакции) и растворения осадка.

Фильтраты объединяют в одном из химических стаканов и добавляют 50 см³ азотной кислоты 1+1. Общий объем раствора должен быть 400—450 см³. Раствор подвергают электролизу с платиновыми сетчатыми электродами. Катод предварительно взвешивают. Электролиз проводят с перемешиванием при плотности тока 2 А/дм². Электроды должны быть погружены в раствор полностью. Через 60 мин после начала электролиза повышают уровень жидкости в электролизном сосуде на 1—1,5 см, добавляя воду. Затем добавляют 500 мг мочевины и продолжают электролиз еще 20 мин. Если через 20 мин на верхнем крае катода не будет наблюдаться дальнейшее выделение меди, электролиз считают законченным. В противном случае приливают воду и вновь продолжают электролиз.

По окончании электролиза без отключения тока убирают стакан с электролитом и заменяют его стаканом с водой для промывки. Промывку повторяют со свежей порцией воды. Затем промывают аналогично этанолом, после чего отключают ток. Электроды освобождают от контактов. Катод с осадком меди высушивают в струе воздуха, нагретого до 40—50°С, в течение 2—3 мин и после охлаждения взвешивают. Раствор после растворения гидроокисей объединяют в

мерной колбе емкостью 1000 см³ с раствором после электролиза и промывными водами, доливают до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 50 см³ раствора и помещают в мерную колбу емкостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора цитрата аммония и устанавливают pH раствора 8,5—9 аммиаком. Затем приливают 25 см³ раствора купризона и доливают водой до метки. Через 5—30 мин после добавления реактивов измеряют в 1 см кювете оптическую плотность раствора при 600 нм по сравнению с контрольным раствором. Контрольный раствор готовят в мерной колбе емкостью 100 см³ из 50 см³ воды, 3 см³ азотной кислоты 1+1, 10 см³ раствора цитрата аммония, 2 см³ аммиака и 25 см³ раствора купризона. Раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Содержание меди определяют по калибровочной кривой.

1.5. *Построение калибровочной кривой*

Отбирают пипеткой 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 см³ раствора Б в мерные колбы емкостью по 100 см³, приливают 3 см³ азотной кислоты 1+1, доливают водой до объема 50 см³, приливают 2 см³ аммиака, 10 см³ раствора цитрата аммония, приливают 25 см³ купризона и фотометрируют, как указано в п. 1.4.

Раствором сравнения служит аналогично приготовленный раствор без добавления меди.

1.6. **Обработка результатов**

1.6.1. Содержание меди (Cu) в процентах вычисляют по формуле

$$Cu=\left(m_2-m_1+\frac{m_3\cdot V_3}{V_4}\right)\cdot\frac{V_1\cdot 100}{V_2\cdot m}, \qquad (1)$$

где m — масса навески пробы, г;

m_1 — масса платинового катода, г;

m_2 — масса платинового катода с осажденной медью, г;

m_3 — масса меди, найденная при фотометрическом определении, г;

V_1 — объем исходного раствора, см³;

V_2 — объем аликвотной части раствора, применяемой для электролиза, см³;

V_3 — объем исходного раствора для фотометрирования, см³;

V_4 — объем аликвотной части раствора, применяемой для фотометрирования, см³.

1.6.2. Расхождения между наиболее высоким и низким значениями результатов анализа не должны превышать величин, указанных в таблице.

Содержание меди, %	Допускаемые расхождения, % (абс.)
От 5 до 20	0,2
Св. 20	0,3

2. ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. **Сущность метода**

Метод основан на реакции восстановления двухвалентной меди йодидом калия до одновалентной формы; при этом выделяется малорастворимый в разбавленных кислотах йодид меди и элементарный йод, который титруют раствором тиосульфата натрия. Предварительно медь осаждают в виде сульфида одновалентной меди раствором тиосульфата натрия.

2.2. **Реактивы и растворы**

2.2.1. Кислота азотная d 1,40 и раствор 1+1.

2.2.2. Кислота серная d 1,84, растворы 1+1, 1+99 и 2+98.

2.2.3. Кислота соляная d 1,19.

2.2.4. Кислота бромистоводородная d 1,38.

2.2.5. Аммоний роданистый, 10%-ный раствор.

2.2.6. Калий йодистый.

2.2.7. Крахмал растворимый, 0,5%-ный свежеприготовленный водный раствор.

2.2.8. Медь электролитная.

2.2.9. Натрий фтористый.

2.2.10. Натрий углекислый кристаллический.

2.2.11. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), 20%-ный и 0,1 н. растворы.

Для приготовления примерно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия взвешивают 24,8 г соли, растворяют 1000 см³ предварительно прокипяченной и охлажденной воды и добавляют 0,03 г углекислого натрия. Раствор перемешивают. Через 6—7 дней устанавливают титр раствора.

Для установки титра 0,1 н. раствора тиосульфата натрия взвешивают 0,12—0,20 г меди, помещают в колбу (стакан) емкостью 100 см³, накрывают сосуд часовым стеклом и растворяют навеску в 8—10 см³ азотной кислоты 1+1 при слабом нагревании.

После растворения навески стекло снимают, обмывают его над стаканом водой и упаривают раствор до 2—3 см³. Затем приливают 2 см³ серной кислоты 1+1 и продолжают выпаривание почти досуха (в остатке 1—2 капли кислоты).

Остаток охлаждают, прибавляют 5 см³ воды, обмывая стенки колбы, и выпаривают раствор до выделения густых паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 20 см³ воды и нагревают до полного растворения.

Раствор охлаждают, прибавляют 3—4 г йодистого калия. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до появления светло-желтой окраски раствора, затем приливают 2—3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения бледно-синей окраски раствора.

Титр раствора по меди (T) вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V} \qquad (2)$$

где m — масса меди в титруемом растворе, г;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование меди, см³.

2.3. **Проведение анализа**

Навеску массой 1,000 г медного концентрата при содержании меди от 12 до 20% или 0,5 г — при содержании меди свыше 20% помещают в колбу емкостью 400 см³, смачивают небольшим количеством воды, приливают 15 см³ соляной кислоты и нагревают 15—20 мин. Затем приливают 20 см³ азотной кислоты и 15 см³ серной кислоты 1+1, накрывают колбу часовым стеклом и нагревают до прекращения выделения окислов азота. Стекло снимают, обмывают его водой над колбой и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Затем приливают 10 см³ бромистоводородной кислоты, 15 см³ серной кислоты, разбавленной 1+1, и выпаривают раствор до появления густых паров. Для полного окисления серы и органических веществ к остатку добавляют небольшими порциями азотную кислоту и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают 5 см³ воды, обмывая стенки колбы, и снова упаривают до появления густых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают 50 см³ воды, кипятят до растворения растворимых сульфатов и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтре средней плотности. Колбу и фильтр промывают горячей серной кислотой 1+99. При содержании свыше 1% свинца, нерастворимый остаток, содержащий сернокислый свинец, после охлаждения отфильтровывают и промывают холодным раствором серной кислоты 2+98 до отрицательной реакции трехвалентного железа с раствором роданистого аммония.

Фильтрат с промывными водами собирают в колбу емкостью 400 см³, объем фильтрата при этом равен

200—250 см³. Раствор нагревают до кипения, затем небольшими порциями приливают при перемешивании горячий 20%-ный раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора и избыток 20 см³. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди и серы, после чего испытывают на полноту осаждения меди. Для этого прибавляют 1—2 см³ 20%-ного раствора тиосульфата натрия. Если при этом появляется серый осадок выделившейся серы, то осаждение меди полное.

Осадок после коагуляции отфильтровывают на фильтре средней плотности. Колбу и фильтр тотчас же промывают 8—10 раз горячей водой. Стенки колбы вытирают кусочком фильтровальной бумаги и присоединяют к осадку.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, на дно которого помещено несколько кусочков фильтровальной бумаги, высушивают при умеренном нагревании и сжигают; затем прокаливают при 450—500°С в муфельной электропечи.

Прокаленный осадок окиси меди переносят в колбу емкостью 100 см³, следы осадка в тигле растворяют при нагревании в нескольких каплях азотной кислоты. Раствор переливают в ту же колбу, приливают еще 5—6 см³ азотной кислоты, нагревают до полного растворения окиси меди, а затем выпаривают до небольшого объема. Приливают 2 см³ серной кислоты, разбавленной 1+1, и выпаривают раствор почти досуха (в остатке 1—2 капли кислоты). Остаток охлаждают, обмывают стенки колбы водой, и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 20 см³ воды, прибавляют 0,1 г фтористого натрия и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, добавляют 3—4 г йодистого калия. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора. Затем приливают 2—3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения бледно-синей окраски раствора.

2.4. **Обработка результатов**

2.4.1. Содержание меди (Cu) в процентах вычисляют по формуле

$$Cu = \frac{T \cdot V \cdot 100}{G}, \qquad (3)$$

где T — титр раствора тиосульфата натрия по меди, г/см³;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование меди, см³;

G — масса медного концентрата, г.

2.4.2. Расхождения между наиболее высоким и низким значениями результатов анализа не должны превышать величин, указанных в п. 1.6.2.

Конец

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Автор — делегация ГДР в Постоянной Комиссии по стандартизации.
2. Тема С1.164.01—75.
3. Стандарт СЭВ утвержден на 41-м заседании ПКС.
4. Сроки начала применения стандарта СЭВ:

Страны—члены СЭВ	Срок начала применения стандарта СЭВ в договорно-правовых отношениях по экономическому и научно-техническому сотрудничеству	Срок начала применения стандарта СЭВ в народном хозяйстве
НРБ	Декабрь 1979 г.	Декабрь 1979 г.
ВНР	Декабрь 1979 г.	Декабрь 1979 г.
ГДР	Январь 1978 г.	Январь 1978 г.
Республика Куба		
МНР	Январь 1979 г.	Январь 1980 г.
ПНР	Декабрь 1977 г.	Декабрь 1977 г.
СРР	Декабрь 1982 г.	—
СССР	Январь 1979 г.	Январь 1979 г.
ЧССР	Декабрь 1979 г.	Декабрь 1979 г.

5. Срок первой проверки 1983 г., периодичность проверки — 5 лет.

gost.e-ecolog.ru