УДК 669.25 : 546.56.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОБАЛЬТ

Методы определения меди

COBALT
Methods for the determination of copper

ГОСТ 741.4—80

Взамен
ГОСТ 741.4—69

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 7 января 1980 г. № 48 срок действия установлен

с 01.07. 1981 г.
до 01.07. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения меди от 0,0005 до 0,15%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 741.0—80.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД
(при массовой доле меди от 0,0005 до 0,15%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции меди в пламени при длине волны 324,7 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий лампы с медным полым катодом и всеми принадлежностями, обеспечивающий чувствительность определения меди 0,1 мкг/мл на 1% поглощения.

Ацетилен в баллонах с редуктором по ГОСТ 5457—75.

Компрессор, обеспечивающий давление воздуха в пламени 2 атм.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, разбавленная 1 : 1 и 1 : 10.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, разбавленный 1 : 10.

gost.e-ecolog.ru

Диэтилдитиокарбамат свинца, 0,01%-ный раствор в хлороформе; 0,1 г диэтилдитиокарбамата свинца растворяют в небольшом объеме хлороформа, а затем разбавляют хлороформом до 1 л.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Кобальт по ГОСТ 123—78, марки К0.

Кобальт азотнокислый, 10%-ный раствор, очищенный от меди навеску кобальта марки К0 массой 10 г растворяют в 70 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, выпаривают до влажных солей, охлаждают, приливают 50 мл воды и нагревают до растворения солей. Полученный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 1 л, разбавляют водой до 500 мл и устанавливают pH 3—4 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя аммиак (1 : 1) или азотную кислоту (1 : 10). В приготовленный таким образом раствор приливают 25 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и экстрагируют 2 мин. Слой хлороформа, окрашенный в желтый цвет, сливают, а водный слой экстрагируют еще дважды, приливая по 10 мл диэтилдитиокарбамата свинца. Вторую экстракцию проводят в течение 1 мин, третью — 0,5 мин. Органические экстракты отбрасывают, а водный слой сливают в фарфоровую чашку и выпаривают (доливая раствор по мере выпаривания) до 10—15 мл. Затем приливают 20—25 мл азотной кислоты и 5—10 мл перекиси водорода. Обработку раствора перекисью водорода повторяют трижды и выпаривают до влажных солей. После этого раствор охлаждают, приливают 50 мл воды, нагревают до растворения солей, снова охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают водой до метки.

Медь по ГОСТ 859—78.

Стандартные растворы меди.

Раствор А: 0,5 г меди растворяют в 20 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1 при нагревании, кипятят для удаления окислов азота. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 0,5 мг меди.

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

1 мл раствора Б содержит 0,05 мг меди.

2.3. Проведение анализа

Навеску кобальта помещают в стакан вместимостью 300 мл, растворяют при нагревании в азотной кислоте, разбавленной 1 : 1. Величина навески, количество азотной кислоты приведены в табл. 1.

После растворения навески избыток азотной кислоты удаляют выпариванием раствора до влажных солей. Стакан слегка охлаждают, приливают 10—15 мл воды, нагревают до растворения со

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, мл	Объем мерной колбы, мл	Аликвотная часть, мл
От 0,0005 до 0,005	5	50	100	Весь раствор
Св. 0,005 „ 0,05	1	20	100	То же
„ 0,05 „ 0,15	1	20	100	10

лей. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Затем раствор кобальта распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию меди в пламени при длине волны 324,7 нм. Одновременно проводят контрольный опыт.

Величину оптической плотности контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора. Содержание меди в растворе устанавливают по градуировочному графику.

2.4. Построение градуировочного графика (при массовой доле меди от 0,0005 до 0,005%)

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,025; 0,050; 0,100; 0,250; 0,500 мг меди, приливают 50 мл 10%-ного раствора азотнокислого кобальта, доливают до метки водой и перемешивают. Полученные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре одновременно с анализируемыми растворами пробы, как указано в п. 2.3.

2.5. Построение градуировочного графика (при массовой доле меди от 0,005 до 0,15%)

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50 мг меди, доливают водой до метки и перемешивают. Далее проводят анализ, как указано в п. 2.3.

2.6. Обработка результатов

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

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

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

V_1 — общий объем раствора, мл;

m — масса навески кобальта, г;

V — аликвотная часть раствора, мл.

2.6.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Допускаемые расхождения, отн. %
От 0,0005 до 0,005	10
Св. 0,005 до 0,15	5

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
(при массовой доле меди от 0,0005 до 0,15%)

3.1. Сущность метода

Метод основан на фотометрическом определении меди по желтой окраске диэтилдитиокарбамата меди после экстракции меди раствором диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, разбавленная 3 : 2, 1 : 1, 1 : 10.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, разбавленный 1 : 9.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10%-ный раствор.

Бумага универсальная индикаторная.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74, перегнанный.

Диэтилдитиокарбамат свинца, 0,01%-ный раствор в хлороформе: 0,1 г диэтилдитиокарбамата свинца растворяют в небольшом количестве хлороформа, а затем разбавляют хлороформом до 1 л.

Медь по ГОСТ 859—78.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845—79, 10%-ный раствор.

Стандартные растворы меди.

Раствор А: 0,1 г меди растворяют в 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, кипятят для удаления окислов азота. Затем раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 0,2 мг меди.

Раствор Б: 5 мл раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 0,005 мг меди.

3.3. Проведение анализа

Навеску кобальта массой 2 г при массовой доле меди до 0,001% и 0,2 г при массовой доле меди свыше 0,001 до 0,15% растворяют в 15—30 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, выпаривают до 2—3 мл, добавляют воду, после чего количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

При анализе кобальта при массовой доле меди до 0,001% весь раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 200 мл и устанавливают pH 3—4 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя аммиак, разбавленный 1 : 1, или азотную кислоту, разбавленную 1 : 10. В приготовленный таким образом раствор приливают 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и экстрагируют 2 мин. Слой хлороформа, окрашенный в желтый цвет, сливают в фарфоровую чашку. Водный слой экстрагируют еще дважды, приливая по 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца. Вторую экстракцию проводят в течение 1 мин, третью — 0,5 мин. Если при последней экстракции хлороформный слой имеет слабо-желтую окраску, проводят еще экстракцию с 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в течение 0,5 мин. Собранные в фарфоровой чашке органические экстракты помещают на водяную баню и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 5 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и снова выпаривают досуха. Соли растворяют в 3 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 10, раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 50 мл, устанавливают pH раствора 3—4 и экстрагируют медь, как указано выше. Органические экстракты собирают в мерную колбу вместимостью 25 мл (чтобы капельки воды не попали в колбу, в носик делительной воронки вставляют небольшой ватный тампон) и доводят до метки колбы хлороформом.

При анализе кобальта с массовой долей меди свыше 0,001 до 0,05% берут аликвотную часть 50 мл, при анализе кобальта с массовой долей меди свыше 0,05 до 0,15% — 10 мл, переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, разбавляют водой до 50 мл, устанавливают pH 3—4 как указано выше, приливают 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и экстрагируют 2 мин. Слой хлороформа, окрашенный в желтый цвет, сливают в мерную колбу вместимостью 25 мл. Водный слой экстрагируют еще дважды, приливая по 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца. Вторую экстракцию проводят в течение 1 мин, третью — 0,5 мин. Если при последней экстракции хлороформный слой имеет слабо-желтую окраску, проводят еще одну экстракцию с 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в течение 0,5 мин. Объединенные в мерной колбе экстракты диэтилдитиокарбамата меди разбавляют до метки колбы хлороформом.

Оптическую плотность экстракта измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 413 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор контрольного опыта, который проводят через все

стадии анализа. Содержание меди в пробе определяют по градуировочному графику.

3.4. Построение градуировочного графика

В делительные воронки вместимостью по 100 мл микробюреткой отмеривают 0; 0,5; 1; 3; 5; 7 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,0025; 0,0050; 0,015; 0,025; 0,035 мг меди, прибавляют воду до 50—60 мл и устанавливают pH 3—4 азотной кислотой, разбавленной 1 : 10, по универсальной индикаторной бумаге. После этого, приливают 10 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца, экстрагируют 2 мин и далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.

3.5. Обработка результатов

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

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

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

V_1 — общий объем раствора, мл;

m — масса навески кобальта, г;

V — аликвотная часть раствора, мл.

3.5.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Допускаемые расхождения, отн. %
От 0,0005 до 0,005	10
Св. 0,005 до 0,15	5

Изменение № 1 ГОСТ 741.4—80 Кобальт. Методы определения меди

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09.01.86 № 54 срок введения установлен

с 01.07.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицы: мл на $см^3$, л на $дм^3$.

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 741.0—80 на ГОСТ 741.1—80.

Пункт 2.2. Заменить слова: «0,01 %-ный раствор» на «раствор 0,1 г/$дм^3$», «10 %-ный раствор» на «раствор 100 г/$дм^3$».

Пункт 2 4. Исключить слово: «10 %-ного».

Пункт 2.6.2 изложить в новой редакции: «2.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2 (см. с. 74)

Пункт 3.2. Исключить слова. «Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10 %-ный раствор»; заменить слова: «0,01 %-ный раствор» на «раствор 0,1 г/$дм^3$», «10 %-ный раствор» на «раствор 100 г/$дм^3$».

(Продолжение см. с. 74)

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0005 до 0,0008 включ.	0,0002
Св. 0,0008 » 0,002 »	0,0003
» 0,002 » 0,004 »	0,0006
» 0,004 » 0,008 »	0,001
» 0,008 » 0,015 »	0,0012
» 0,015 » 0,03 »	0,002
» 0,03 » 0,06 »	0,004
» 0,06 » 0,15 »	0,009

Пункт 3.4. Исключить слово. «микробюреткой».

Пункт 3.5.2 (кроме таблицы) изложить в новой редакции: «3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3».

(ИУС № 5 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 741.4—80. Кобальт. Методы определения меди

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.11.91 № 1800

Дата введения 01.05.92

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения меди при массовой доле от 0,0005 до 0,15 %».

Пункт 2.2. Первый абзац изложить в новой редакции; дополнить абзацем (после первого): «Спектрофотометр атомно-абсорбционный с коррекцией фона. Источник излучения для меди»;

четвертый—шестой абзацы изложить в новой редакции: «Кислота азотная по ГОСТ 11125—84 или по ГОСТ 4461—77, растворы 1:1 и 1:10.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:10.

Диэтилдитиокарбамат свинца, раствор 0,1 г/дм^3 в хлороформе: 0,1 г соли растворяют в 200 см^3 хлороформа и разбавляют хлороформом до 1000 см^3»;

дополнить абзацем (после пятого): «Хлороформ по ГОСТ 20015—88»;

седьмой абзац. Заменить слово: «перекись» на «пероксид»;

дополнить абзацем (после седьмого): «Универсальная индикаторная бумага»;

восьмой, девятый абзацы изложить в новой редакции: «Кобальт марки КО по ГОСТ 123—78; раствор азотно-кислого кобальта, очищенный от меди: навеску кобальта массой 10,00 г растворяют в 70 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, выпаривают до влажных солей, охлаждают, приливают 50 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Полученный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до 500 см^3 и устанавливают pH 3—4 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя раствор аммиака 1:1 или раствор азотной кислоты 1:10. Затем приливают 25 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и экстрагируют 2 мин. Слой хлороформа, окрашенный в желтый цвет, сливают, экстракцию повторяют еще дважды, приливая по 10 см^3 диэтилдитиокарбамата свинца. Вторую экстракцию проводят в течение 1 мин, третью — 0,5 мин. Органические экстракты отбрасывают, а водный слой сливают в фарфоровую чашку и выпаривают до 10—15 см^3. Затем приливают 20—25 см^3 азотной кислоты и 5—10 см^3 пероксида водорода. Обработку раствора пероксидом повторяют трижды и выпаривают до влажных солей. После этого раствор охлаждают, приливают 50 см^3 воды, нагревают до растворения солей, снова охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой»;

дополнить абзацем (после девятого): «1 см^3 раствора содержит 0,1 г кобальта»;

десятый абзац изложить в новой редакции: «Медь марки МО по ГОСТ 859—78»;

раствор А. Заменить слова: «разбавленной» на «раствора», «окислов» на «оксидов»;

заменить значения: 0,5 мг на $5 \cdot 10^{-4}$ г; 0,05 мг на $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Пункт 2.3. Предпоследний, последний абзацы изложить в новой редакции: «Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой. При массовой доле от 0,05 до 0,15 % берут аликвотную часть 10 см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой.

Распыляют последовательно в пламя анализируемые растворы, градуировочные растворы, растворы контрольного опыта и измеряют значения атомной абсорбции меди при длине волны 324,7 нм.

Концентрацию меди в анализируемых растворах находят по градуировочному графику с поправкой на концентрацию меди в растворе контрольного опыта».

(Продолжение см. с. 34)

Пункты 2.4, 2.5, 2.6.1, 2.6.2, 3.1 изложить в новой редакции: «2.4. В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 0; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00)·10⁻⁶ г/см³ меди, приливают 50 см³ раствора азотно-кислого кобальта и доливают до метки водой. Полученные растворы распыляют в пламя ацетилен-воздух в соответствии с п. 2.3.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им концентрациям строят градуировочный график с поправкой на значение атомной абсорбции градуировочного раствора, не содержащего медь.

2.5. В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 0; 0,50, 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует (0, 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00)·10⁻⁶ г/см³ меди, доливают до метки водой и измеряют атомную абсорбцию меди, как указано выше.

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

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

где C — концентрация меди в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем фотометрируемого раствора, см³;

m — масса навески кобальта, г.

2.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений, характеризующие сходимость метода (d), и результатов двух анализов, характеризующие воспроизводимость метода (D), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 0,0005 до 0,0008 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0008 » 0,0020 »	0,0004	0,0004
» 0,0020 » 0,0040 »	0,0007	0,0008
» 0,0040 » 0,0080 »	0,0012	0,0015
» 0,008 » 0,020 »	0,002	0,002
» 0,020 » 0,040 »	0,003	0,003
» 0,040 » 0,100 »	0,005	0,005
» 0,10 » 0,15 »	0,01	0,01

3.1. Метод основан на измерении светопоглощения комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом свинца после предварительного отделения его экстракцией».

Пункт 3.2. Первый абзац после слова «спектрофотометр» дополнить словами: «*любого типа*»;

второй, третий абзацы изложить в новой редакции: «Кислота азотная по ГОСТ 11125—84 или по ГОСТ 4461—77, растворы 3:2, 1:1, 1:10.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:9»;

шестой абзац. Исключить слово: «перегнанный»;

седьмой абзац. Заменить слова: «в небольшом количестве» на «в 200 см³»;

восьмой абзац дополнить словами: «марки МО»;

девятый абзац исключить;

(Продолжение см. с. 35)

одиннадцатый абзац. Заменить слова: «окислов» на «оксидов»; исключить слово: «количественно»;

заменить значения: 0,2 мг на $2 \cdot 10^{-4}$ г; 0,005 мг на $5 \cdot 10^{-6}$ г.

Пункт 3.3. По всему тексту пункта заменить слова: «разбавленная» и «разбавленный» на «раствор»;

первый абзац изложить в новой редакции: «Навеску кобальта (см. табл. 2а) растворяют в 15—30 см³ раствора азотной кислоты 1:1, выпаривают до объема 2—3 см³, приливают воду и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки водой.

Таблица 2а

Массовая доля, %	Масса навески, г	Объем мерной колбы, см³	Аликвотная часть, см³
До 0,001 включ.	2,0000	100	Весь раствор
Св. 0,001 » 0,01 »	0,5000	100	50
» 0,01 » 0,2 »	0,2000	100	25
» 0,05 » 0,15 »	0,2000	100	5

Второй абзац. Исключить слова: «При анализе кобальта»; после слов «в фарфоровую чашку» дополнить словами: «или в стакан (коническую колбу) вместимостью 100 см³»;

(Продолжение см. с. 36)

(Продолжение изменения к ГОСТ 741.4—80)

третий абзац. Заменить слова: «При анализе кобальта с массовой долей свыше 0,001 до 0,05 % берут аликвотную часть 50 $см^3$, при анализе кобальта с массовой долей свыше 0,05 до 0,15 %, — 10 $см^3$» на «При массовой доле меди свыше 0,001 % аликвотную часть раствора (см. табл. 2а)»;

предпоследний, последний абзацы изложить в новой редакции: «Измеряют светопоглощение экстракта при длине волны 413 нм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Массу меди в анализируемом растворе находят по градуировочному графику».

Пункты 3.4, 3.5.2 изложить в новой редакции: «3.4. В делительные воронки вместимостью 100 $см^3$ отбирают 0; 0,50; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,0025; 0,0050; 0,015; 0,025; 0,035)·10^{-3} г меди, приливают воду до объема 50 $см^3$ и далее проводят анализ в соответствии с п. 3.3.

3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений, характеризующие сходимость метода (d), и результатов двух анализов, характеризующие воспроизводимость метода (D), не должны превышать значений, приведенных в табл. 2».

(ИУС № 2 1992 г.)

gost.e-ecolog.ru