ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

ГОСТ 15934.1—91

Издание официальное

30 коп. БЗ 8—91

КОМИТЕТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ СССР
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.343.15:546.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Методы определения меди

Copper concentrates
Methods for determination of copper content

ГОСТ
15934.1—91

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает титриметрические методы определения меди при массовой доле ее от 10 до 42 % и атомно-абсорбционный метод определения меди при массовой доле ее от 5 до 20%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329; требования безопасности — по ГОСТ 26160.

1.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, рассчитанных до третьего десятичного знака и округленных до второго десятичного знака.

1.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют по стандартным образцам состава медных концентратов или методом добавок. Результаты анализа признаются правильными, если воспроизведенная массовая доля данного компонента в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на 0,71 D или на 0,71 $\sqrt{D_1^2+D_2^2}$, где D_1 и D_2 — допускаемые расхождения результатов анализа для пробы и пробы с добавкой соответственно.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1. Йодометрический метод

2.1.1. *Сущность метода*

Метод йодометрического титрования основан на реакции восстановления меди (II) йодидом калия до меди (I); при этом вы-

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992
Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

деливший элементный йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Медь предварительно отделяют от мешающих титрованию элементов осаждением в виде сульфида меди, который затем прокаливают до оксида и растворяют в кислотах, или титрование проводят в присутствии мешающих элементов, маскируя их комплексообразователями.

Значения показателя точности ($\Delta_т$) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Показатель точности $\Delta_т$, %
От 10 до 13 включ	±0,11
Св 13 » 16 »	±0,15
» 16 » 20 »	±0,18
» 20 » 25 »	±0,21
» 25 » 40 »	±0,24
» 40	±0,34

2.1.2. *Аппаратура, реактивы, растворы*

Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности любого типа по ГОСТ 24104.

pH-метр.

Электропечь муфельная любого типа с терморегулятором.

Шкаф сушильный лабораторный.

Термометр точный III № 4 по ГОСТ 13646.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

Посуда лабораторная стеклянная (стаканы, конические колбы, воронки для фильтрования) по ГОСТ 25336.

Бюретки 1—2—50, 1—2—25 по ГОСТ 20292.

Пипетка 6—2—5 по ГОСТ 20292.

Колбы мерные 2—100—2, 2—200—2, 2—350—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Фильтры обеззоленные бумажные плотные, средней плотности и фильтры бумажные неплотные (из фильтровальной бумаги).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1 : 1, 1 : 2.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 1, 1 : 3, 2 : 98.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Смесь кислот серной и азотной: смешивают 30 см³ серной кислоты и 500 см³ предварительно прокипяченной азотной кислоты. Применяют свежеприготовленной.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1 : 3.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1 : 1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Метиловый оранжевый, индикатор; раствор 1 г/дм³.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 100 г/дм^3.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Йод по ГОСТ 4159, раствор 0,08—1 моль/дм^3:

навеску йодистого калия массой 35 г растворяют в 250—300 см^3 воды и в полученный раствор помещают навеску йода массой 12,7 г. Перемешивают до полного растворения йода. Если замечены нерастворившиеся частички йода, то добавляют еще 2—3 г йодистого калия. После полного растворения йода объем доводят водой до 1000 см^3. Хранят в склянке из темного стекла.

Аммоний фтористый кислый по ГОСТ 9546, раствор 200 г/дм^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232 и раствор 100 г/дм^3. Хранят в склянке из темного стекла.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор 5 г/дм^3. навеску крахмала массой 0,5 г размешивают в 10 см^3 воды до получения однородной кашицы, смесь медленно сливают при перемешивании в 90 см^3 кипящей воды и кипятят в течение 2—3 мин. Раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают фильтр три раза горячей водой. Применяют раствор свежеприготовленным.

Медь марки не ниже МО по ГОСТ 859.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, растворы 200 г/дм^3, 0,05 и 0,1 моль/дм^3. Для приготовления раствора 0,05 моль/дм^3 навеску соли массой 12,4 г или аналогичный стандарт-титр помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 0,03 г углекислого натрия и доливают до метки прокипяченной и охлажденной водой. Аналогично готовят раствор 0,1 моль/дм^3.

2.1.3. *Подготовка к анализу*

2.1.3.1. Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 6—7 сут по металлической меди следующим образом: стружку металлической меди помещают в теплый раствор уксусной кислоты, затем промывают водой, этиловым спиртом и высушивают на воздухе. Отбирают три навески меди массой по 0,100—0,200 г и помещают их в стаканы вместимостью 250 см^3. Приливают 10 см^3 азотной кислоты (1 : 1), накрывают стакан стеклом и нагревают до растворения навески. Стекло снимают, обмывают его над стаканом водой и упаривают раствор до объема 2—3 см^3. Добавляют 5 см^3 серной кислоты (1 : 1) и выпаривают досуха. Приливают 40 см^3 воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Добавляют 3 г йодида калия и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Приливают 3—5 см^3 крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

2.1.3.2. Массовую концентрацию раствора тиосульфата (T), выраженную в граммах меди в 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V}, \qquad (1)$$

где m — масса навески меди, г;

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

2.1.4. *Проведение анализа*

2.1.4.1. Если определение проводят с отделением меди, то навеску медного концентрата массой 0,500 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см³, смачивают водой, добавляют 0,2—0,5 г фтористого аммония, приливают 10 см³ азотной кислоты, накрывают стеклом (крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Затем нагревают в течение 3—5 мин, добавляют 5—10 см³ соляной кислоты и упаривают до влажных солей.

При содержании в медном концентрате мышьяка и сурьмы более 0,10% проводят их отгонку. Для этого к остатку добавляют 3—5 см³ соляной кислоты и 3—5 см³ бромистоводородной кислоты, нагревают и выпаривают досуха. Снова добавляют 3—5 см³ бромистоводородной кислоты и выпаривание повторяют. К сухому остатку приливают 2—3 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха; эту операцию повторяют еще один раз. После этого приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления обильных паров серной кислоты.

В случае, если осадок оказывается темным (присутствие углерода), добавляют 0,5—1 г азотнокислого аммония (или по каплям азотную кислоту) и выдерживают при температуре 200—220°С в течение 20—25 мин. Охлаждают, приливают 10 см³ воды, выпаривают раствор до сухих солей. Прокаливают при температуре 200—220 °С в течение 10—15 мин, добавляют 5—10 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до паров серной кислоты.

К охлажденному остатку приливают 30—40 см³ воды, нагревают до растворения растворимых сульфатов и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 500 см³. Фильтр промывают горячей серной кислотой (2 : 98) до отрицательной реакции промывных вод на трехвалентное железо с раствором роданистого аммония и отбрасывают.

В присутствии значительных количеств свинца (более 0,2%) сернокислый остаток обрабатывают следующим образом: к охлажденному остатку приливают 80—90 см³ воды, нагревают и кипятят в течение 10—20 мин. Затем раствор с осадком охлаждают в проточной воде в течение 1 ч или оставляют до следующего дня. Оса-

док сернокислого свинца фильтруют на плотный фильтр, в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, промывают 2—3 раза холодной серной кислотой (2 : 98) и затем 7—8 раз водой. Фильтр с осадком отбрасывают (или сохраняют для определения свинца).

Фильтрат, полученный после фильтрования нерастворимого остатка или сернокислого свинца, доводят водой до объема 200—250 см³ и нагревают раствор до кипения. Добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании горячий раствор тиосульфата натрия (200 г/дм³) до обесцвечивания раствора и затем еще 10—20 см³. Раствор кипятят до коагуляции осадка, затем быстро фильтруют через неплотный фильтр, который промывают 10—12 раз горячей водой. Стенки колбы протирают куском фильтровальной бумаги и помещают его на фильтр с осадком. Фильтрат отбрасывают (или сохраняют для определения цинка).

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, на дно которого положен небольшой кусок фильтровальной бумаги, высушивают, сжигают и прокаливают в муфельной печи при температуре 450—550 °С в течение 20—30 мин. После этого тигель вынимают из печи и охлаждают.

Приливают в тигель 3—5 см³ азотной кислоты (1 : 1) и нагревают. После растворения осадка раствор сливают небольшим количеством воды в стакан вместимостью 100 см³ и выпаривают до сиропообразного состояния, не пересушивая. Приливают 20 см³ азотной кислоты (1 : 100), растворяют соли при слабом нагревании и охлаждают.

Прокаленный осадок можно растворить следующим образом: в тигель с осадком приливают 3—5 см³ азотной кислоты (1 : 1), нагревают до растворения осадка и переносят раствор в стакан вместимостью 100 см³. Добавляют 2 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают почти досуха. Остаток охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 20 см³ воды.

В раствор, полученный тем или иным способом, добавляют 0,2 г фтористого натрия, 2—3 г йодистого калия и титруют 0,1 или 0,05 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия до перехода окраски в соломенно-желтую. Приливают 2—3 см³ крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

2.1.4.2. Если определение проводят без выделения меди, то навеску медного концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 25—30 см³ смеси кислот серной и азотной, нагревают и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 10—20 см³ воды, кипятят до растворения солей, охлаждают.

К охлажденному раствору из бюретки прибавляют аммиак до образования осадка гидроксида железа, избегая избытка и нали-

чия запаха аммиака. Затем приливают по каплям раствор кислого фтористого аммония до растворения осадка и изменения окраски раствора до бледно-голубой или бесцветной. После охлаждения добавляют 2 г иодистого калия и затем титруют 0,1 или 0,05 моль/дм³ раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Прибавляют 2 капли раствора йода и, если появилась устойчивая синяя окраска, титрование закончено.

2.1.5. *Обработка результатов*

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

$$X=\frac{T\cdot V\cdot 100}{m}, \qquad (2)$$

где T — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия (или трилона Б), выраженная в граммах меди в 1 см³ раствора;

V — объем раствора тиосульфата натрия (или трилона Б), израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески медного концентрата, г.

2.1.5.2. Разность между результатами двух параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 10,00 до 13,00 включ	0,15	0,18
Св. 13,00 » 16,00 »	0,18	0,21
» 16,00 » 20,00 »	0,19	0,26
» 20,00 » 25,00 »	0,21	0,29
» 25,00 » 40,00 »	0,25	0,33
» 40,00	0,34	0,47

2.2. Трилонометрический метод

2.2.1. *Сущность метода*

Метод трилонометрического (комплексонометрического) титрования основан на реакции образования в слабокислой среде прочного комплекса ионов меди с трилоном Б и менее прочного комплекса с индикатором «тетра».

Значения показателя точности приведены в табл. 1.

2.2.2. *Аппаратура, реактивы и растворы по п. 2.1.2 и указанные ниже*

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 150 г/дм^3.

Буферный раствор с pH 5,5—5,8: к раствору уксуснокислого аммония приливают уксусную кислоту до получения необходимого значения pH (на 1 дм^3 раствора требуется примерно 30 см^3 ледяной уксусной кислоты). pH раствора проверяют на pH-метре.

Тетра (динатриевая соль бис тетразолилазоэтилацетата), индикатор, раствор 2 г/дм^3.

Трилон Б по ГОСТ 10652, растворы 0,05 и 0,1 моль/дм^3: растворяют навески трилона Б массой 18,4 или 36,8 г, или аналогичный стандарт-титр в 1 дм^3 воды. При необходимости раствор фильтруют. Массовую концентрацию растворов трилона Б устанавливают по навескам металлической меди аналогично проведению анализа по п. 2.2.3.

2.2.3. *Проведение анализа*

Навеску медного концентрата массой 0,500 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см^3 и продолжают анализ, как указано в п. 2.1.4.1, до операции растворения осадка оксида меди.

Осадок (прокаленный) из тигля переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 5—10 см^3 горячей азотной кислоты и столько же воды. Оставшийся в тигле оксид меди растворяют в 3—4 см^3 горячей азотной кислоты, для чего тигель ставят на водяную баню, нагревают до растворения частичек осадка и после этого присоединяют жидкость к основному раствору, тщательно ополаскивая тигель водой. Объединенный раствор в колбе упаривают до объема 5—7 см^3, приливают 70—80 см^3 воды и кипятят 5—10 мин для удаления оксидов азота. Охлаждают раствор, нейтрализуют аммиаком до полного перехода меди в синий аммиачный комплекс, добавляют 30 см^3 буферного раствора воды до объема 180—200 см^3, 4—5 капель индикатора «тетра» и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от вишневой в зеленую.

2.2.4. *Обработка результатов*

2.2.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по формуле (2).

2.2.4.2. Расхождения между результатами параллельных определений и анализов — по п. 2.1.5.2.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии меди при длине волны 327,4 нм при введении анализируемого раствора и растворов сравнения в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

Значения показателя точности ($\Delta_т$) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Показатель точности $\Delta_т$, %
От 5 до 10 включ.	± 0,21
Св. 10 » 20 »	± 0,28
» 20	± 0,42

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности любого типа по ГОСТ 24104

Спектрофотометр любого типа атомно-абсорбционный.

Компрессор воздушный.

Источник излучения на медь.

Колбы мерные 2—100—2, 2—200—2, 2—250—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Бюретки 1—2—50, 1—2—25 по ГОСТ 20292.

Пипетка 6—2—5 по ГОСТ 20292.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Пропан-бутан по ГОСТ 20448.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и 1:99.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, и раствор с массовой долей 5%

Аммоний фтористый по ГОСТ 1518

Медь марки не ниже М1 по ГОСТ 859 или стандартный образец состава меди.

Стандартный раствор меди: навеску меди массой 1,000 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 20—25 см³ азотной кислоты и выпаривают при нагревании до объема 2—3 см³. Добавляют 15 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до объема 2—3 см³. Выпаривание с 5 см³ соляной кислоты повторяют еще два раза. Охлаждают, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 5%, нагревают до растворения солей и после охлаждения помещают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки этой же кислотой.

1 см³ раствора содержит 1 мг меди.

3.3. Проведение анализа

Навеску концентрата массой 0,250 г помещают в стакан или колбу вместимостью 250 см³, приливают 15 см³ смеси азотной и соляной кислот (в отношении 1:3) и выпаривают при нагревании до объема 2—3 см³. Если известно, что концентрат содержит в значительных количествах кремнекислоту, то добавляют 1—2 г фтористого аммония. Затем добавляют 5 см³ соляной кислоты и выпаривание повторяют.

Приливают 15 см³ воды и такой объем соляной кислоты, чтобы получился раствор с массовой долей 5%. Кипятят до растворения солей.

После охлаждения раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см³ и доводят водой до метки. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности в сухую посуду, отбрасывая первые порции фильтрата. Из полученного раствора определяют медь при содержании ее от 5 до 10%.

При содержании меди свыше 10% из раствора отбирают аликвотную часть 25 см³, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки раствором соляной кислоты с массовой долей 5%.

Анализируемые растворы контрольного опыта и растворы сравнения распыляют в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух, регистрируя поглощение при длине волны 327,4 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массу меди определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0; 0,2; 0,4; 0,6, 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 и 1,6 см³ стандартного раствора меди и доводят до метки раствором соляной кислоты с массовой долей 5%. Полученные растворы сравнения содержат соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, 1,0; 1,2; 1,4 и 1,6 мг/см³ меди. Растворы распыляют в пламени и по полученным данным строят график.

3.4. Обработка результатов

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

$$X=\frac{m_1\cdot V\cdot 100}{m\cdot V_1\cdot 1000}, \qquad (3)$$

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

V — объем анализируемого раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г;

V_1 — объем аликвотной части, см³.

3.4.2. Разность между результатами двух параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), указанных в табл. 4.

3.4.3. При разногласиях в оценке массовой доли меди применяют титриметрический йодометрический метод.

Таблица 4

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{ск}$)	анализов (D)
От 5,00 до 10,00 включ.	0,15	0,30
Св. 10,00 » 20,00 »	0,20	0,40
» 20,00	0,30	0,60

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Э. Н. Гадзалов (руководитель разработки); **И. И. Лебедь**, канд. хим. наук

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 20.06.91 № 929

3. Срок первой проверки — 1997 г.
   Периодичность проверки — 5 лет

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	2 1 2
ГОСТ 83—79	2 1 2
ГОСТ 859—78	2 1 2; 3 2
ГОСТ 1770—74	2 1 2; 3 2
ГОСТ 2062—77	2 1 2
ГОСТ 3117—78	2 2 2
ГОСТ 3118—77	2 1 2, 3 2
ГОСТ 3760—79	2 1 2
ГОСТ 4159—79	2 1 2
ГОСТ 4204—77	2.1 2
ГОСТ 4232—74	2 1 2
ГОСТ 4461—77	2 1 2; 3 2
ГОСТ 4163—77	2 1 2
ГОСТ 4518—75	2 1 2; 3 2
ГОСТ 5457—75	3 2
ГОСТ 6709—72	2 1 2
ГОСТ 9147—80	2 1 2
ГОСТ 9546—75	2 1 2
ГОСТ 10163—76	2 1 2
ГОСТ 10652—73	2 2 2
ГОСТ 13646—68	2 1 2
ГОСТ 18300—87	2 1 2
ГОСТ 20292—74	2 1 2; 3 2
ГОСТ 20448—90	3 2
ГОСТ 22867—77	2 1 2
ГОСТ 24104—88	2 1.2; 3 2
ГОСТ 25336—82	2 1 2; 3 2
ГОСТ 26100—84	1 1
ГОСТ 27067—86	2 1 2
ГОСТ 27068—86	2 1.2
ГОСТ 27329—87	1 1

Редактор *Р. Г. Говердовская*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. С. Черная*

Сдано в наб 05.08.91 Подп. в печ. 19.12 91 Усл печ. л. 0,75. Усл кр.-отт 0,75 Уч.-изд л 0.71.
Тир 875 экз. Цена 30 к.

Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 529

gost.e-ecolog.ru