МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.3 : 546.56.06 : 006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения меди

ГОСТ 13938.1—78

Copper.
Methods for determination of copper

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает весовой электролитический и расчетный методы определения меди.

Метод основан на электролитическом выделении меди из раствора серной и азотной кислот в присутствии солей аммония на платиновых сетчатых электродах при плотности тока 2—3 А/дм^2 и напряжении 2,2—2,5 В.

Медь, оставшуюся в электролите, определяют атомно-абсорбционным или фотометрическим методом в виде окрашенного комплексного соединения с купризоном или диэтилдитиокарбаматом свинца, в случае разногласий при оценке массовой доли меди.

При массовой доле меди от 99,0 до 99,9 % медь в сумме с серебром определяют электролитически.

Массовую долю меди выше 99,9 % определяют по разности, вычитая сумму определенных примесей из 100 %.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 4).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнениями.

1.1.1. Отбор и подготовку проб меди к анализу осуществляют по ГОСТ 24231, ГОСТ 546 или ГОСТ 193.

1.1.2. Массовую долю меди определяют параллельно в трех навесках, примесей — в двух. Одновременно с проведением анализа выполняют два контрольных опыта для внесения в результат анализа поправки на загрязнение реактивов, вычитая значение контрольного опыта из результата определения компонента при анализе пробы.

1.1.3. За результат анализа принимают при электрогравиметрическом методе определения меди среднее арифметическое трех параллельных определений, при расчетном методе определения меди и при определении примесей в меди — среднее арифметическое двух параллельных определений.

Численные значения результатов анализа должны содержать последнюю значащую цифру в том же разряде, в котором стоит последняя значащая цифра численного значения допускаемого расхождения результатов определений.

1.1.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют по стандартным образцам состава меди или методом добавок.

1.2. Требования безопасности при определении меди и примесей в меди

1.2.1. Все операции химического анализа, связанные с выделением ядовитых паров или газов, следует выполнять в боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

1.2.2. Рабочие места для выполнения анализов должны быть организованы в соответствии с требованиями ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033; лабораторные помещения — оборудованы вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

1.2.3. При выполнении анализа меди в воздух рабочей зоны могут выделяться вредные вещества, предельно допустимые концентрации (ПДК по ГОСТ 12.1.005) которых и класс опасности, установленный по ГОСТ 12.1.007, приведены в таблице.

Наименование вещества	Класс опасности	ПДК, мг/м^3
Азота окислы в пересчете на NO_2	3	3
Аммиак	4	20
Ангидрид мышьяковистый	2	0,3
Ангидрид серный	2	1
Ацетон	4	200
Бром	2	0,5
Бензол	2	5
Водород бромистый	3	2
Йод	2	1
Кислота соляная	2	5
Кислота уксусная	3	5
Ртуть металлическая	1	0,01/0,005
Соли синильной кислоты	2	0,3
Спирт бутиловый	3	10
Спирт этиловый	4	1000
Углерод четыреххлористый	2	20
Хлороформ	2	10

1.2.4 Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны — по ГОСТ 12.1.007, по методикам определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденным Минздравом СССР.

1.2.5. Обезвреживание отходов анализа осуществляется в соответствии с правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами, утвержденными Минздравом СССР.

Отработанные кислоты и щелочи должны собираться раздельно в специальные сборники. Перед сливом в канализацию их необходимо нейтрализовать.

Утилизация, удаление и обезвреживание отходов цианистых соединений, мышьяковистого ангидрида, ртути должны производиться в соответствии с санитарными правилами проектирования, оборудования и содержания складов для хранения сильнодействующих ядовитых веществ, утвержденными Минздравом СССР.

1.2.6. Лабораторные помещения, в которых выполняется работа по химическому анализу исследуемого материала, по взрывной, взрыво-пожарной и пожарной опасности относятся к категории производств с легковоспламеняющимися жидкостями, и требования пожарной безопасности для них должны соответствовать ГОСТ 12.1.004. Средства и способы пожаротушения следует применять по ГОСТ 12.4.009 в зависимости от источника возникновения и характера пожара.

1.2.7. При работе с газовыми установками следует выполнять требования безопасности по ГОСТ 12.2.008 и правила безопасности в газовом хозяйстве, утвержденные Госгортехнадзором СССР.

Все электроустановки и электроаппаратура, применяемые в лаборатории при выполнении анализов, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.007.0 и правилам устройства электроустановок, утвержденным Госэнергонадзором СССР.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 4).**

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Электроды из платины сетчатые по ГОСТ 6563.

Установка для электролиза с мешалкой.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий лампу с полым катодом из меди, горелки для пламени ацетилен-воздух и распылительную систему.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Компрессор воздушный.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1 и 1 : 20.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 1.

Смесь для растворения: 500 г азотнокислого аммония растворяют в 500 $см^3$ воды, прибавляют 500 $см^3$ азотной кислоты, 200 $см^3$ серной кислоты и доливают водой до 2 $дм^3$.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор 200 $г/дм^3$.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1 : 4.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Аммоний лимоннокислый, раствор; готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 $см^3$ воды, прибавляют 200 $см^3$ раствора аммиака, охлаждают, доливают до 1 $дм^3$ водой и перемешивают.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′,N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10651, 01 М раствор: 37,2 г трилона Б растворяют в 800 $см^3$ воды и разбавляют водой до 1 $дм^3$.

Купризон, бис- (циклогексанон) оксалилдигидразон, раствор 2,5 $г/дм^3$: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 $см^3$ воды при температуре 70—80 °С. После охлаждения раствор фильтруют в сосуд из темного стекла, доливают водой до 1 $дм^3$, перемешивают и хранят в этом сосуде.

Раствор годен к применению в течение 10 сут.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Фенолфталеин (индикатор) по НТД, спиртовой раствор 1 $г/дм^3$.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Медь по ГОСТ 859.

Растворы меди стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,500 г меди растворяют в 20 $см^3$ смеси для растворения и при нагревании удаляют окислы азота. После охлаждения разбавляют раствор водой до 100 $см^3$, переливают его в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора содержит 0,5 мг меди.

Раствор Б; готовят следующим образом: 20 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, прибавляют 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1 : 1, доливают до 1 $дм^3$ водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг меди.

Бумага индикаторная универсальная.

Диэтилдитиокарбамат свинца (II), раствор 0,2 $г/дм^3$ в хлороформе: 0,2 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 100—200 $см^3$ хлороформа и перемешивают до растворения навески. Разбавляют хлороформом до метки и снова перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла в темном месте.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3, 4).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Весовой электролитический метод определения меди (при массовой доле от 99,0 до 99,9 %)

3.1.1. Навеску меди массой 1,0—2,0 г помещают на чашку весов, где находится взвешенный платиновый катод, предназначенный для электролиза, и определяют суммарную массу катода и меди. Допускается раздельное взвешивание навески меди и катода, предназначенного для электролиза. Навеску меди переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ смеси для растворения и стакан накрывают часовым стеклом. После растворения навески меди раствор осторожно нагревают до удаления окислов азота, разбавляют до 180 $см^3$ водой, нагревают до 40 °С и в раствор погружают платиновые электроды. После этого проводят электролиз в течение 2,5 ч при плотности тока 2—3 $А/дм^2$ и напряжении 2,2—2,5 В, перемешивая раствор мешалкой.

Для проверки полноты выделения меди погружают электроды на 5 мм ниже первоначального положения и продолжают электролиз. При отсутствии налета меди на свежепогруженной части катода электролиз считают оконченным.

После этого, не выключая ток, промывают водой, а затем, выключив ток, промывают этиловым спиртом (из расчета 10 $см^3$ спирта на одно определение).

Катод с выделившейся медью сушат при 100—105 °С в течение 5 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают, используя для этого разновесы, при помощи которых взвешивались катод и навеска меди.

Электролит и промывные воды переливают в мерную колбу вместимостью 200—250 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Электролит сохраняют для определения никеля.

Медь, оставшуюся в электролите после проведения электролиза, определяют в виде окрашенного соединения с купризоном или диэтилдитиокарбаматом свинца фотометрическим методом так, как описано в пп. 3.2, 3.3.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

3.2. Фотометрический метод определения меди с купризоном в электролите

3.2.1. Пипеткой отбирают 50 $см^3$ раствора электролита и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$; добавляют 10 $см^3$ раствора лимоннокислого аммония, 2 капли раствора фенолфталеина и раствор аммиака, разбавленный 1 : 4, до получения слабо-розовой окраски. Затем прибавляют 1 $см^3$ раствора аммиака, разбавленного 1 : 4, 10 $см^3$ купризона, доливают до метки водой и перемешивают.

Величина pH раствора должна быть 8,5—9,0. pH раствора проверяют по индикаторной бумаге.

Оптическую плотность раствора измеряют через 5—30 мин при длине волны 600 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм. Раствором сравнения при измерении оптической плотности является вода. Одновременно проводят два контрольных опыта со всеми применяемыми реактивами. Среднюю величину оптической плотности контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Массу меди в растворе устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 3.2.2.

3.2.2. *Построение градуировочного графика*

Отбирают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 $см^3$ раствора Б в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, что соответствует 0; 20; 40; 60; 80 и 100 мкг меди. Прибавляют 4 $см^3$ смеси кислот, 50 $см^3$ воды, 10 $см^3$ раствора лимоннокислого аммония, 2 капли раствора фенолфталеина, раствор аммиака, разбавленный 1 : 4, до появления слабо-розовой окраски и 1 $см^3$ избытка, 10 $см^3$ раствора купризона, доливают до метки водой и перемешивают. Величина pH раствора должна быть 8,5—9,0.

Измерение оптической плотности производят, как указано в п. 3.2.1.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

3.3. Фотометрический метод определения меди с диэтилдитиокарбаматом свинца в электролите

3.3.1. Отбирают аликвотную часть 5—10 $см^3$ и помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, приливают 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной (1 : 10), и выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, приливают 10—20 $см^3$ воды, помещают в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют водой до объема 50 $см^3$. Добавляют 10 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и экстрагируют в течение 2 мин. После разделения слоев экстракт сливают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ (куда предварительно помещают 1 г безводного сернокислого натрия).

Экстракцию повторяют с 10 $см^3$ экстрагента. Органический слой сливают в ту же мерную колбу, разбавляют до метки хлороформом и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 413 нм в кювете с оптимальной толщиной слоя. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит четыреххлористый углерод.

Одновременно проводят два контрольных опыта. Для этого помещают в делительную воронку 4 $см^3$ смеси для растворения, доливают до 50 $см^3$ водой и далее поступают, как указано выше. Среднюю величину оптической плотности контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Массу меди устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 3.3.2.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть делительных воронок вместимостью 100 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 $см^3$ стандартного раствора Б. Приливают воды до объема 50 $см^3$ и далее анализ проводят по п. 3.3.1.

Экстракцию и измерение оптической плотности раствора производят так, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим содержаниям меди строят градуировочный график.

3.3 — 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 4).**

3.4. Атомно-абсорбционный метод определения меди в электролите

3.4.1. Часть раствора электролита помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, предварительно ополоснув его этим раствором. Раствор распыляют в пламя и измеряют абсорбцию в пламени при длине волны 324,7 нм.

Массу меди в растворе устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 3.4.2.

3.4.2. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают 0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 $см^3$ раствора Б, доливают до метки водой и перемешивают. Растворы содержат 0; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мкг/$см^3$ меди. Растворы распыляют в пламя и измеряют абсорбцию в пламени при длине волны 324,7 нм.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим содержаниям меди строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю меди (X) в процентах при использовании электролитического и фотометрического методов определения меди вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100 + \frac{m_3 \cdot V}{V_1 \cdot 10000}}{m}.$$

Массовую долю меди (X) в процентах при использовании электролитического и атомно-абсорбционного методов определения меди вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100 + \frac{m_4 \cdot V}{10000}}{m},$$

где m — масса навески меди, г;

m_1 — масса катода, г;

m_2 — масса катода с осажденной медью, г;

m_3 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_4 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

V — объем анализируемого электролита, $см^3$;

V_1 — объем аликвотной части электролита, $см^3$.

4.2. Расхождение между наибольшим и наименьшим результатами трех параллельных определений не должно превышать 0,06 %; между результатами двух анализов — 0,14 %.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

4.3. Определение меди (при массовой доле ее свыше 99,9 %)

4.3.1. Массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по разности между 100 и суммой всех определенных примесей по формуле, указанной ниже

$$X = 100 - (\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \bar{X}_3 + \ldots + \bar{X}_n),$$

где $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$, $\bar{X}_n$ — средняя массовая доля определенных в меди примесей, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений примесей в меди не должны превышать допускаемых расхождений, приведенных в соответствующих стандартах при определении той или иной примеси.

(Введен дополнительно, Изм. № 4).

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Исключено, Изм. № 4).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Г.П. Гиганов; Е.М. Феднева; А.А. Бляхман; Е.Д. Шувалова; А.Н. Савельева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.01.78 № 155**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13938.1—68**

4. **Стандарт соответствует международному стандарту ИСО 1553—76**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 12.1.004—91	1.2.6	ГОСТ 3760—79	2
ГОСТ 12.1.005—88	1.2.3	ГОСТ 4166—76	2
ГОСТ 12.1.007—76	1.2.3; 1.2.4	ГОСТ 4204—77	2
ГОСТ 12.2.007.0—75	1.2.7	ГОСТ 4461—77	2
ГОСТ 12.2.008—75	1.2.7	ГОСТ 5457—75	2
ГОСТ 12.2.032—78	1.2.2	ГОСТ 5817—77	2
ГОСТ 12.2.033—78	1.2.2	ГОСТ 6563—75	2
ГОСТ 12.4.009—83	1.2.6	ГОСТ 10651—75	2
ГОСТ 12.4.021—75	1.2.2	ГОСТ 18300—87	2
ГОСТ 193—79	1.1.1	ГОСТ 20288—74	2
ГОСТ 546—88	1.1.1	ГОСТ 22867—77	2
ГОСТ 859—78	2	ГОСТ 24231—80	1.1.1
ГОСТ 3652—69	2	ГОСТ 25086—87	1.1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в марте 1979 г., апреле 1983 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 5—79, 7—83, 8—85, 7—88)**

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Н.Л. Шнайдер*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 19.10.99. Подписано в печать 08.12.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 148 экз. С4046. Зак. 989.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru