

ГОСТ 13938.9—78

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

---

## МЕДЬ

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

Издание официальное

Б3 4-99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ  
Москва

## М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

## МЕДЬ

Методы определения серебра

ГОСТ

13938.9—78

Copper.

Methods for determination of silver

ОКСТУ 1709

Дата введение 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения серебра в меди (при массовой доле серебра от 0,001 до 0,004 %).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 13938.1.

Разд. 1. (Измененная редакция, Изм. № 3).

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

## 2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании многокомпонентного окрашенного соединения серебро-бром-пирогалловый красный-ортрафенантролин-желатин\*. Измеряют оптическую плотность при длине волны 635 нм.

Серебро от меди и мешающих примесей отделяют в виде бромида серебра совместно с бромидом таллия (I).

## 2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 2 н. раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 1 н. раствор.

Аммоний азотнокислый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:5.

Бромпирогалловый красный (БПК); 0,0002 М раствор: 0,115 г БПК растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды. Ортофенантролин, 0,02 М раствор: 3,96 г растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Соль динатриевая этилендиамин-Н, Н, Н', Н'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,1 М раствор: 37,22 г соли растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор 2,5 г/дм<sup>3</sup>; свежеприготовленный.

Калий бромистый по ГОСТ 4160, раствор 5 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 5644.

Таллий сернокислый (I), раствор 10 г/дм<sup>3</sup>.

Бумага индикаторная, универсальная.

Раствор для промывания; готовят следующим образом: 20 см<sup>3</sup> раствора бромистого калия и 50 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают и доливают водой до 400 см<sup>3</sup>.

\* В данном случае желатин является не стабилизатором, а входит в состав соединения.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1574 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 5 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 50 мкг серебра.

Раствор В; готовят следующим образом: 10 см<sup>3</sup> раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 5 мкг серебра.

Все растворы серебра необходимо хранить в темном месте.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

### 2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. После окончания бурной реакции раствор нагревают до полного растворения меди. Раствор охлаждают, прибавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если раствор окрашен в желтый цвет (органика), к содержимому в колбе добавляют азотнокислый аммоний (на кончике шпателя) и нагревают до обесцвечивания раствора. Содержимое колбы охлаждают, стенки колбы обмывают 5–7 см<sup>3</sup> воды и нагревание продолжают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют два раза. Объем остатка серной кислоты должен быть около 2 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы охлаждают, прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды и нагревают до кипения. Раствор охлаждают, нерастворимый осадок фильтруют на фильтр средней плотности, помещают фильтрат в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, фильтр промывают водой, небольшими порциями. Объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 20 см<sup>3</sup>.

К раствору приливают 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислого таллия и при перемешивании — 5 см<sup>3</sup> раствора бромистого калия. Содержимое стакана в течение 30 мин периодически перемешивают, а затем оставляют на 3 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают шесть раз промывной жидкостью порциями по 5 см<sup>3</sup>. Осадок смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, добавляют 2 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления паров серной кислоты; добавляют 1–2 капли азотной кислоты (для разрушения бромида и удаления брома) и продолжают нагревать до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки 5–7 см<sup>3</sup> воды и раствор упаривают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют дважды, а затем раствор упаривают до небольшого объема (до 1–2 капель серной кислоты). Содержимое стакана охлаждают, прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды, 0,1 г сернистокислого натрия и кипятят 1 мин. Раствор охлаждают, добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора трилон-Б, раствор аммиака, разбавленный 1:5, величина pH раствора должна быть 4 (pH раствора проверяют по индикаторной бумаге). Затем добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого аммония (величина pH раствора при этом должна быть около 6), 2 см<sup>3</sup> раствора фенантролина, 1 см<sup>3</sup> раствора желатина, 2 см<sup>3</sup> раствора бромпирогаллового красного. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волн 635 нм в кювете с оптимальной толщиной слоя.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, проведенный через все стадии анализа, начиная с осаждения, и содержащий все реагенты за исключением серебра. Массу серебра устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в п. 2.3.2.

### 2.3.2. Построение градуировочного графика

В стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг серебра, прибавляют 2 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и проводят все операции, как указано в п. 2.3, включая стадию осаждения после стадии осаждения.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

### 3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

3.1. Метод основан на растворении пробы в азотной кислоте с добавлением соляной кислоты или нитрата ртути и измерении поглощения линии серебра при введении солянокислого или азотнокислого растворов в пламя ацетилен-воздух.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий лампу с серебряным полым катодом, горелки для пламени: ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и распылительную систему.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Пропан-бутан по ГОСТ 20448.

Компрессор воздушный.

Вода бидистиллированная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и раствор 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота азотная, ос.ч., (без хлора) по ГОСТ 11125.

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520, раствор 25 г/дм<sup>3</sup> в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Медь, стандартные образцы для спектрального анализа № 308 и № 309 по Госреестру № 217, содержащие 25,5·10<sup>-4</sup> и 18,6·10<sup>-4</sup> % серебра, соответственно. Можно применять электролитную медь с установленным содержанием серебра.

Раствор меди 100 г/дм<sup>3</sup>: 10,0 г стандартного образца № 308 или № 309 растворяют при нагревании в 70 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают для удаления основной массы кислоты. Затем прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

10 см<sup>3</sup> раствора меди содержит: 25,5 мкг серебра при использовании стандартного образца меди № 308 и 18,6 мкг серебра при использовании стандартного образца № 309.

Серебро по ГОСТ 6836.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты особой чистоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 25 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (2:1), добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути и нагревают до удаления оксидов азота. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более 5 ч.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути и 10 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (1:1), разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,01 мг серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску меди массой 1,0 г растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают до влажных солей. Затем прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки и перемешивают. Полученный раствор меди распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию в пламени при длине волн 328,1 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт со всеми применяемыми реактивами. Величину оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Массу серебра в растворе устанавливают по градуировочному графику.

Допускается для определения массовой доли серебра использовать метод добавок.  
(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.3.1а. Навеску меди массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути. Нагревают до растворения навески. Раствор затем охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Измеряют поглощение линии серебра в пламени ацетилен-воздух при длине волн 328,1 нм, одновременно с растворами контрольного опыта и для построения градуировочного графика.

Допускается одновременное определение в анализируемом растворе цинка (от 0,0005 до 0,006 %), никеля (от 0,1 до 0,5 %), свинца (от 0,005 до 0,06 %) и железа (от 0,01 до 0,06 %).  
(Введен дополнительно, Изм. № 3).

### 3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора серебра Б, по 10 см<sup>3</sup> азотнокислой меди, по 16 см<sup>3</sup> соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Допускается приготовление растворов следующим образом. В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и по 2 см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути. Затем в колбы приливают последовательно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Полученные растворы содержат 19, 29, 39, 49 и 59 мкг серебра при использовании раствора меди, приготовленного из стандартного образца № 309, или 26, 36, 46, 56 и 66 мкг серебра при использовании раствора меди, приготовленного из стандартного образца № 308.

Далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.

Приготовленные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.  
(Измененная редакция, Изм. № 3).

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серебра ( $X$ ) в процентах при фотометрическом и атомно-абсорбционном определении вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m \cdot 10000} \cdot 100$$

где  $m_1$  — масса серебра, найденная по градуировочному графику, мкг;

$m$  — масса навески меди, г.

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух анализов не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Массовая доля серебра	Абсолютное допускаемое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	анализов
От 0,0010 до 0,0025 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,0025 * 0,0050 *	0,0005	0,0007

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.3. При разногласиях в оценке массовой доли серебра применяют атомно-абсорбционный метод.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

## 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 13938.9-68

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 1277-75	2.2
ГОСТ 3117-78	2.2
ГОСТ 3118-77	2.2; 3.2
ГОСТ 3760-79	2.2
ГОСТ 4160-74	2.2
ГОСТ 4204-77	2.2
ГОСТ 4461-77	2.2; 3.2
ГОСТ 4520-78	3.2
ГОСТ 5457-75	3.2
ГОСТ 5644-75	2.2
ГОСТ 6836-80	3.2
ГОСТ 10652-73	2.2
ГОСТ 11125-84	3.2
ГОСТ 11293-89	2.2
ГОСТ 13938.1-78	1
ГОСТ 20448-90	3.2

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

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (ноябрь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в апреле 1983 г., июне 1985 г., апреле 1988 г. (ИУС 7-83, 8-85, 7-88)

Редактор *Л.И. Нахимова*  
Технический редактор *И.С. Гришанова*  
Корректор *Р.А. Ментрова*  
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 23.11.99. Подписано в печать 24.12.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,60.  
Тираж 147 экз. С4115. Зак. 1056.

---

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