

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения меди

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of copper determination

ОКСТУ 0809

ГОСТ

12355—78*

Взамен
ГОСТ 12355—56,
кроме общих указаний

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Прореконструирован в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения меди (при массовых долях от 0,01 до 0,10%), фотометрический метод (при массовых долях от 0,10 до 1,00%), полярографический метод (при массовых долях от 0,01 до 2,00%), титриметрический метод (от 1,00 до 4,00%), гравиметрический метод (при массовых долях от 0,30 до 4,00%) и атомно-абсорбционный метод (при массовых долях от 0,10 до 4,00%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа—по ГОСТ 20560—81.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕДИ (0,01—0,10 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании в аммиачном растворе (рН 8,5—9,0) окрашенного в желтый цвет и экстрагируемого хлороформом

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



* Переиздание марта 1986 г. с Изменением № 1,
утвержденным в августе 1984 г. (ИУС 11—84).

комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Кремний, вольфрам, ниобий, титан отделяют кислотным гидролизом. Влияние алюминия, молибдена, никеля, хрома, железа и марганца, мешающих определению, устраниют добавлением лимоннокислого аммония и трилона Б.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261-77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-84.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77 или кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262-78 и разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Соль динатриевая этилендиамиин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73. Раствор 10 г трилона Б растворяют при слабом нагревании в 100 мл воды и фильтруют.

Хлороформ.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864-71, 0,1 и 0,5%-ные растворы, свежеприготовленные.

Аммоний лимоннокислый, двузамещенный по ГОСТ 3653-78, 25%-ный раствор. Раствор очищают от примесей тяжелых металлов в виде их диэтилдитиокарбаматов экстракцией хлороформом в делительной воронке вместимостью 500 см³. Для этого к 250 см³ раствора добавляют раствор аммиака до pH 9,0 по универсальному индикатору, 25 см³ 0,5%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 50 см³ хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться. Хлороформный слой отбрасывают.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610-79 ос. ч.

Медь металлическая по ГОСТ 546-79.

Медь сернокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20-25 см³ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 см³ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

Таблица 1

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Разбавление, см ³ (аликвотная часть раствора равна 5 см ³)
От 0,01 до 0,03	0,5	50
Сп. 0,03 + 0,05	0,5	100
» 0,05 + 0,10	0,25	100

Раствор Б. 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Индикатор универсальный, бумага.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли меди (табл. 1) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2—3 см³. Растворы охлаждают, добавляют 15 см³ серной кислоты, 10 см³ ортофосфорной кислоты (при массовой доле вольфрама в стали более 3%) и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно добавляют 25—30 см³ воды при перемешивании и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» в колбу вместимостью 100 см³, сполоснув колбу первыми порциями фильтрата.

Аликвотную часть раствора 5 см³ помещают в стакан вместимостью 50—100 см³, приливают 10 см³ раствора 25%-ного лимонно-кислого аммония; 10 см³ раствора трилон-Б, перемешивают и добавляют раствор аммиака до pH 9 по универсальному индикатору.

Раствор переносят в делительную воронку, доливают воды до объема 60—70 см³, прибавляют 5 см³ 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют 10 см³ хлороформа, энергично встряхивая раствор в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться и сливают хлороформный слой в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³. К оставшемуся в делительной воронке водному раствору добавляют 5 см³ хлороформа и снова встряхивают его в течение 2 мин. После отстаивания раствора хлороформный слой сливают в ту же колбу, что и после пер-

вой экстракции, доливают объем объединенных экстрактов хлороформом до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют сразу после экстракции на спектрофотометре или спектрофотоколориметре при $\lambda=436$ нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 380 до 430 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм, применяя в качестве раствора сравнения хлороформ. Содержание меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.2; 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.1. Построение градуировочного графика

В семь стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа. В шесть стаканов или колб приливают последовательно 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 и 3 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг меди. Седьмой стакан или колба служит для проведения контрольного анализа. Во все стаканы или колбы приливают по 30 см³ соляной кислоты, стаканы накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Затем, слегка сдвинув часовые стекла, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вследствия растворов и избыток 2—3 см³.

Растворы охлаждают, добавляют по 15 см³ серной кислоты, по 5 см³ ортофосфорной кислоты (при массовой доле вольфрама в стали более 3%) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Растворы охлаждают, осторожно добавляют по 25—30 см³ воды при перемешивании и нагревают до растворения солей. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, охлаждают, доливают до меток водой и перемешивают. Далее анализ продолжают, как указано в п. 2.3, начиная со слов: «Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» . . .

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитывают значение оптической плотности контрольного опыта.

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

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса навески стали, соответствующая фотометрируемой аликовтной части раствора, мг;

m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ [0,10—1,00 %]

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании в аммиачном растворе (рН 8,5—9,0) окрашенного в желтый цвет и стабилизируемого желатином комплексного соединения меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия. Мешающее влияние железа, хрома, никеля, ванадия, молибдена, марганца, алюминия устраниют предварительным отделением меди в виде сульфида серноватистокислым натрием и добавлением лимоннокислого аммония.

Кремний, вольфрам, ниобий, титан отделяют кислотным гидролизом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:50.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Спирт поливиниловый, раствор с массовой долей 0,2 %

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, 20 %-ный раствор.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864—71, 0,5 %-ный раствор свежеприготовленный.

Железо карбонильное, особой чистоты.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартный раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20—25 см³ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 см³ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б. 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Натрий серноватистокислый, 30 %-ный раствор.

Таблица 2

Массовая доля меди, %	Масса навески, г	Аликвотная часть, см ³
От 0,1 до 0,2	0,2	20
Св. 0,2 > 0,4	0,1	20
> 0,4 > 0,8	0,1	10
> 0,8 > 1,0	0,1	5

Калий пирофернокислый по ГОСТ 7172-76.

Желатин по ГОСТ 11293-78, 0,5%-ный раствор, свежеприготовленный.

3.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли меди (табл. 2) помещают в стакан или колбу вместимостью 250-300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовым стеклом, осторожно приливают 3-5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если сталь не растворяется в серной кислоте, навеску растворяют в 20 см³ соляной и 5-10 см³ азотной кислоты, а затем осторожно приливают 15 см³ серной кислоты и 10 см³ ортофосфорной кислоты (последнюю при массовой доле вольфрама в сталях более 3%) и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80-100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой, вольфрамовой, ионобиевой кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7-8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300-400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному горячему раствору приливают 40-50 см³ 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы и просветления раствора.

Раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6-8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают и озолят. Осадок прокаливают при 500-550°C и сплавляют с 2-3 г пирофернокислого калия. Плав растворяют в стакане вместимостью 100 см³ в 15-20 см³ соляной кислоты 1:1, добавляют 10-15 см³ воды. Раствор нагревают до полного растворения плава, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через два сухих фильтра «белая лента» в сухие колбы, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 15 см³ раствора лимонной кислоты, 10 см³ раствора желатина или 15 см³ раствора

поливинилового спирта и 15 см³ раствора аммиака. Раствор перемешивают, добавляют 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают водой до метки, перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотоколориметре при $\lambda=453$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания длины волн от 420 до 490 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. Массу меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.2; 3.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.1. Построение градуировочного графика

В восемь стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа. В семь стаканов или колб приливают последовательно 1, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 мг меди. Восьмой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы или колбы приливают по 20 см³ соляной кислоты, накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Затем, слегка сдвинув часовые стекла, осторожно приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания растворов и избыток по 2—3 см³. Растворы охлаждают, добавляют по 10 см³ серной кислоты и по 5 см³ ортофосфорной кислоты (последнюю при массовой доле вольфрама в стаканах более 3%) и выпаривают растворы до начала выделения паров серной кислоты. Далее анализ продолжают, как указано в п. 3.3, начиная со слов: «Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей...».

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта. По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

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

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

где m —масса навески стали, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1 —масса меди, найденная по градуировочному графику, мг.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,01—2,00 %)

4.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении меди в виде сульфида серноватистокислым натрием и отделении осадка фильтрованием от железа, хрома, никеля, ванадия и ряда других элементов. Анализ заканчивают полярографированием аммиачного комплекса меди при потенциале полуволны (пика), равном — 0,45 В (относительно ртутного анода).

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф электронный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:9 и 1:50.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 429—76.

Желатин по ГОСТ 11293—78, 0,5%-ный раствор.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79, ос. %.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20—25 см³ азотной кислоты 1:1, добавляют 30 см³ серной кислоты 1:1, выпаривают до выделения ее паров и охлаждают. Осторожно при постоянном перемешивании добавляют 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг меди.

Раствор Б. 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

4.3. Проведение анализа

Навеску стали

0,5 г при массовой доле меди от 0,01 до 0,2 %,

0,2 г > > > св. 0,2 > 1 %,

или 0,1 г > > > > 1 > 2 %

помещают в стакан или колбу вместимостью 200—300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовым стеклом, осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если сталь не

растворяется в серной кислоте, навеску растворяют в 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислот, а затем осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления ее паров.

Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно при перемешивании приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой, вольфрамовой, ниобиевой кислот на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному раствору приливают 40—50 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы и просветления раствора.

Раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают и озолят; осадок прокаливают при 500—550°C и сплавляют с 2—3 г пиросернокислого калия.

Плав выщелачивают в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³ и выпаривают раствор до объема приблизительно 5 см³. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ воды, осторожно при перемешивании приливают 25 см³ раствора аммиака, 1 см³ 0,5%-ного раствора желатина и перемешивают. Добавляют 0,5 г сернокислого натрия, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют стоять в течение 5—10 мин.

Часть раствора отфильтровывают в электролизер и полярографируют при напряжении на электродах от —0,3 до —0,6 В.

Массу меди находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

4.2; 4.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3.1. Построение градуировочного графика при массовой доле меди в стали от 0,01 до 0,20%.

В двенадцать стаканов или колб вместимостью 200—300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа. В одиннадцать стаканов или колб приливают последовательно 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1 мг меди. Двенадцатый стакан или колба служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы или колбы приливают по 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовыми стеклами, осторожно приливают по 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Далее поступают, как указано в п. 4.3.

Из значения высоты полярографической волны (лика поляро-

грамм) анализируемых растворов вычитают значение высоты полярографической волны (пика полярограммы) контрольного опыта.

По найденным величинам высоты полярографической волны (пика полярограммы) и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

4.3.2. Построение градуировочного графика при массовой доле меди в стали от 0,2 до 2,00%

В десять стаканов или колб вместимостью 200—300 см³ помещают по 0,2 г карбонильного железа. В девять стаканов или колб приливают последовательно 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 и 20 см³ стандартного раствора Б сернокислой меди, что соответствует 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 и 2,0 мг меди.

Десятый стакан или колба служит для проведения контрольного анализа. Во все стаканы или колбы приливают по 50 см³ серной кислоты 1:4, накрывают часовыми стеклами, осторожно приливают по 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Далее поступают, как указано в п. 4.3.

Из значения высоты полярографической волны (пика полярограммы) анализируемых растворов вычитают значение высоты полярографической волны (пика полярограммы) контрольного опыта.

По найденным величинам высоты полярографической волны (пика полярограммы) и соответствующим им значениям концентраций меди строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m —масса навески стали, мг.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,02	0,007
Св. 0,02 > 0,04	0,010
> 0,04 > 0,08	0,015
> 0,08 > 0,20	0,02
> 0,20 > 0,50	0,01
> 0,50 > 1,00	0,05
> 1,00 > 2,00	0,08

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (1,00—4,00%)

5.1. Сущность метода

Медь отделяют от железа, хрома и других элементов осаждением серноватистокислым натрием в виде сульфида меди (I), затем отделяют от ванадия и молибдена осаждением гидроокисью натрия. Медь (II) восстанавливают до меди (I) йодидом калия и титруют выделившимся при этом йод раствором серноватистокислого натрия.

5.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:50.

Натрий серноватистокислый, 30%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10%-ный и 0,5%-ный растворы.

Аммиак, водный раствор по ГОСТ 3760—79.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, 80—90%-ный раствор.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Индикатор универсальный, бумага.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, 0,2%-ный раствор. 0,4 г крахмала размешивают в 50 см³ воды, прибавляют 150 см³ горячей воды, нагревают и кипятят 1 мин.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь сернокислая, стандартный раствор. 1 г металлической меди растворяют в 10—12 см³ азотной кислоты 1:1 при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до появления ее паров. Снова охлаждают раствор, часовое стекло и стенки стакана обмывают водой, вновь выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают. Приливают 200—300 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 0,001 г меди.

Натрий серноватистокислый по СТ СЭВ 223—75, титрованный раствор. 12,4 г серноватистокислого натрия растворяют в 1 дм³, свежепрокипяченной и охлажденной воды и устанавливают массовую концентрацию через 2—3 сут. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Массовая концентрация раствора серноватистокислого натрия устанавливают по стандартному раствору сернокислой меди. 15—20 см³ раствора сернокислой меди помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и приливают 40—50 см³ воды. К раствору прибавляют по каплям раствор аммиака до появления синей окраски, наг-

ревают до исчезновения запаха аммиака, приливают уксусную кислоту до растворения осадка и еще 5—6 см³. Раствор охлаждают, прибавляют 1,5—2 г йодистого калия и перемешивают.

Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода коричневой окраски в светло-желтую. Затем приливают 3—5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование, прибавляя по каплям раствор серноватистокислого натрия до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия (T), выраженную в граммах меди, вычисляют по формуле

$$T = \frac{V C_{ct}}{V_1},$$

где C_{ct} — содержание меди в 1 см³ стандартного раствора, г;

V — объем стандартного раствора сернокислой меди, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см³.

5.3. Проведение анализа

Навеску стали массой

1 г при массовой доле меди от 1 до 2% и

0,5 г » » » » св. 2 » 4%

помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Если навеска не растворяется в серной кислоте, растворение проводят в смеси 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислот. Затем осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления ее паров.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой (вольфрамовой, ниобиевой) кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³. Фильтр с осадком отбрасывают.

К полученному раствору приливают 30—35 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы. Затем раствор с осадком охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озолят, прокаливают при 500—550°C, сплавляют с 1—2 г пиро-сернокислого калия и растворяют плав в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³.

Раствор разбавляют водой до 100 см³ и добавляют 10%-ный раствор гидроокиси натрия до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге. Прибавляют еще 0,3-0,5 см³ 10%-ного раствора гидроокиси натрия, кипятят 3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 5-6 раз 0,5 %-ным раствором гидроокиси натрия. Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают.

Осадок растворяют в 15-25 см³ горячей азотной кислоты 1:3 и промывают фильтр горячей водой, собирая раствор и промывную жидкость в стакан, в котором производилось осаждение.

К раствору приливают 5 см³ серной кислоты 1:1 и выпаривают до появления ее паров. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 50-60 см³ воды и нагревают до растворения солей.

К сернокислому раствору прибавляют по каплям раствор аммиака до появления синей окраски, нагревают до исчезновения запаха аммиака, приливают уксусную кислоту до растворения осадка и еще 5-6 см³. Раствор охлаждают, прибавляют 0,3 г фтористого натрия и 1,5-2 г йодистого калия, перемешивая раствор после прибавления каждого реагента. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 3-5 мин.

Выделившийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода коричневой окраски раствора в светло-желтую. Затем приливают 3-5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование, прибавляя по каплям раствор серноватистокислого натрия до исчезновения синей окраски.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{VT \cdot 100}{m} ,$$

где V —объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см³;

Массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия, выраженную в граммах меди;

m —масса навески, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ (0,30—4,00 %)

6.1. Сущность метода

Метод основан на электролитическом выделении меди из сла-
бокислого раствора. Медь предварительно отделяют от железа,
хрома и других элементов осаждением серноватистокислым натри-
ем. В присутствии молибдена медь дополнительно отделяют ще-
лочью.

6.2. Аппаратура, реагенты и растворы

Электроды сетчатые платиновые

Электроды сетчатые н.п.
Реостат 1400 Ом 0,25 А

Рассматриваемый вольтметр

БОЛЬШИЕ Амперметры

Электромешалка 200–300 об/мин

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77 и разбавленная 1:1, 1:3

Кислота азотная по ГОСТ 4161-77 и разбавленная 1:1, 1:5.
Кислота серная по ГОСТ 4204-77 и разбавленная 1:1, 1:9.

1-50

Чатрий серноватистокислый 30%-ный раствор.

Каждый двусервокислый по ГОСТ 7172-76.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, 10%-ный и 0,5%-ный растворы.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962-67.

Индикатор универсальный, бумага.

6.3. Проведение анализа

Навеску стадион

2 г при массовой доле меди от 0,3 до 1%.

1 при массовой доле жеди от 0,5 до 1,0, 1 г % 2 % 3 % 4 % 5 % 6 % 7 % 8 % 9 % 10 %

помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 50 см³ серной кислоты 1:4, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Затем, слегка сдвинув часовое стекло, осторожно приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

Если сталь не растворяется в серной кислоте 1:4, то навеску растворяют в 30 см³ соляной кислоты и 10 см³ азотной кислоты, осторожно приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 80—100 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают осадок кремневой (вольфрамовой, ниобиевой) кислоты на фильтр «белая лента». Осадок промывают 7—8 раз горячей серной кислотой 1:50, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 300—400 см³.

Фильтр с осадком отбрасывают, а к полученному раствору приливают 30—35 см³ горячего 30%-ного раствора серноватистокислого

натрия и кипятят до полной коагуляции осадка сернистой меди и серы. Затем раствор с осадком оставляют на 5—10 мин, осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озолят, прокаливают при 500—550°C, сливаяют с 1—2 г пироцернокислого калия и растворяют плав в 20—25 см³ серной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 250—300 см³.

Раствор разбавляют водой до 100 см³, нейтрализуют по универсальному индикатору 10%-ному раствором гидроокиси натрия pH 7—8, прибавляют его избыток (0,3—0,5 см³), кипятят 2—3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте. Затем осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 5—6 раз 0,5%-ным раствором гидроокиси натрия, фильтрат и промывную жидкость отбрасывают.

Осадок растворяют в 12—15 см³ горячей азотной кислоты 1:3 и промывают фильтр 7—8 раз горячей водой, собирая раствор и промывную жидкость в стакан, в котором производилось осаждение. К раствору приливают 4—5 см³ серной кислоты 1:1 и разбавляют водой до 150—170 см³.

Электроды промывают азотной кислотой 1:1, водой, затем катод промывают спиртом, высушивают при 95—100°C, охлаждают и взвешивают. Подготовленные электроды опускают в стакан с раствором и раствор подвергают электролизу при силе тока в 1 А и напряжении 2—2,5 В в течение 30 мин при постоянном перемешивании раствора.

Полноту выделения меди проверяют, погружая чистую поверхность катода на 3—4 мм в электролит или приливая в стакан с испытуемым раствором 15—20 см³ воды. Если на вновь погруженной поверхности катода по истечении 5 мин не появится налет меди, электролиз считают законченным. Не прерывая тока, промывают катод водой, затем выключают ток, отсоединяют катод от клеммы, промывают его этиловым спиртом, высушивают при 95—100°C в течение 1—2 мин, охлаждают и взвешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 100}{m} ,$$

где m_1 —масса навески, г;

m_2 —масса электрода с осадком меди, г;

m_3 —масса электрода без осадка меди, г;

m_4 —масса электрода с осадком, полученная в контрольном опыте, г;

m —масса электрода без осадка в контрольном опыте, г.

6.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ [0,10—4,00%]

7.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами меди, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух—ацетилен.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха, сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения меди атомно-абсорбционным методом.

7.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения меди.

Баллон с ацетиленом.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79.

Медь азотнокислая, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг меди.

Раствор Б. 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди.

Подготовка прибора

Подготовку прибора производят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 324,7 нм. После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нуль прибора.

7.3. Проведение анализа

Навеску стали 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 8 см³ соляной и 2 см³ азотной кислот и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты. Приливают 20—30 см³ воды, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую сухую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. При содержании меди свыше 1% раствор разбавляют так, чтобы содержание ее составляло не более 0,01 мг/мл, а содержание соляной кислоты — 4 см³ в 100 см³.

Проводят контрольный опыт. Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы до получения стабильных результатов для каждого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду до получения нулевого показателя прибора.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1, 3, 5, 7, 9 и 11 см³ стандартного раствора Б азотнокислой меди, что соответствует 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 и 1,1 мг меди. Прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

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

7.4. Обработка результатов

Подсчитывают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов. По градуировочному графику находят массу меди в миллиграммах в испытуемом растворе.

7.3; 7.4 (Измененная редакция, Изм. № 1).

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

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

где m — масса навески, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг.

7.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля меди, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,10 до 0,20	0,02
Св. 0,20 > 0,50	0,04
> 0,50 > 1,00	0,05
> 1,00 > 2,00	0,08
> 2,00 > 4,00	0,10