УДК 622.341.1:546.56.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 23581.6—79*

[СТ СЭВ 2852—81]

Взамен ГОСТ 12754—67

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Методы определения содержания меди

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Methods of the determination of capper content

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 апреля 1979 г. № 1500 срок действия установлен

с 01.01.81

до 01.01.86

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

до 01.01.96 ИУС 10-95

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливают фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения меди при массовой доле ее от 0,005 до 1%.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2852—81.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23581.0—80.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции образования окрашенного в синий цвет соединения меди (II) с купризоном в слабощелочной среде (pH 8,0—9,5). Влияние железа устраняется введением в раствор лимонной кислоты.

При возникновении разногласий в оценке качества руды, концентрата или агломерата по показателю «содержание меди» определение проводят фотометрическим методом.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Издание официальное Перепечатка воспрещена

* *Переиздание. Сентябрь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным в сентябре 1982 г.; Пост. № 3743 от 24.09.82 г. (ИУС № 1 1983 г.)*

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000°С;

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

pH-метр;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:9 и 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1:1;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77 и разбавленную 1:1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

кислоту лимонную по ГОСТ 3652—69;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:9;

спирт этиловый, ректификованный, технический по ГОСТ 18300—72;

бис-(циклогексаноноксалил) дигидразон, раствор концентрации 0,5 г/дм³, приготовленный следующим образом: 0,1 г купризона растворяют при нагревании в 10 см³ этилового спирта и 10 см³ воды, разбавляют водой до 200 см³;

медь по ГОСТ 859—78 (не менее 99,9%);

стандартные растворы меди:

раствор А: 0,1000 г металлической меди помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1 и выпаривают до паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг меди;

раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг меди;

железо карбонильное (99,99%);

растворы железа для фона:

раствор А: 10 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют в 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, выпаривают до сиропообразного состояния. Прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавляют до 200 см³ водой. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают;

раствор буферный: 75 г лимонной кислоты растворяют в 100 см³ воды, добавляют 96 см³ аммиака и доливают водой до объема 250 см³;

нейтральный красный, индикатор, 0,05%-ный раствор в этиловом спирте.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески руды, концентрата или агломерата при массовой доле меди до 0,2% должна быть 0,5 г, при массовой доле более 0,2%—0,1 г.

2.2.2. Навеску руды, концентрата или агломерата помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 20 см³ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 2—3 см³ азотной кислоты, нагревают до кипения и затем выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан.

2.2.3. Если испытуемый материал содержит неразлагаемые кислотами соединения меди, сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, прибавляют 50 см³ воды, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий фильтро-бумажную массу.

Осадок на фильтре промывают 8—10 раз соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600°С. К остатку прибавляют 1—2 капли воды, 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000°С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, и полученный раствор присоединяют к основному.

Объединенный фильтрат выпаривают до 50 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.2.3а. Если материал трудно растворим, навеску пробы помещают в тефлоновый стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 1 см³ серной кислоты, 15 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают на песчаной бане досуха. Прибавляют 30 см³ соляной кислоты, 10 см³ азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают небольшим количеством соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты и 50 см³ воды при нагревании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2.2.4. Аликвотную часть раствора 5—25 см³, содержащую от 0,005 до 0,05 мг меди, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ буферного раствора. Устанавливают pH 8—9, добавляя по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:9, или аммиак, разбавленный 1:9. Контроль pH осуществляется по универсальной индикаторной бумаге или pH-метру или в присутствии 1—2 капель индикатора нейтрального красного до получения желтой окраски.

Приливают 20 см³ раствора купризона, разбавляют до метки водой и перемешивают.

2.2.5. Полученный раствор через 30 мин фотометрируют на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 580—610 нм или на спектрофотометре при длине волны 595 или 610 нм, используя в качестве раствора сравнения фоновый раствор.

Для приготовления фонового раствора берут соответствующую аликвотную часть анализируемого раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ буферного раствора, устанавливают pH 8—9, как указано в п. 2.2.4, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для внесения поправки на содержание меди в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Оптическую плотность раствора контрольного опыта измеряют по воде.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание меди по градуировочному графику.

2.2.6. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают 0,5; 1; 2,5; 4; 5; 8 и 10 см³ стандартного раствора меди Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,025; 0,040; 0,050; 0,080 и 0,100 мг меди, прибавляют раствор железа А или Б в количестве, соответствующем содержанию железа в аликвотной части раствора, 10 см³ буферного раствора, устанавливают pH 8—9 соляной кислотой, разбавленной 1:9, или аммиаком, разбавленным 1:9. Контроль pH осуществляется по универсальной индикаторной бумаге или pH-метру. Приливают 20 см³ купризона, разбавляют до метки водой, перемешивают.

Полученные растворы через 30 мин фотометрируют на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 580—610 нм или на спектрофотометре при длине волны 610 нм, используя в качестве раствора сравнения фоновый раствор.

2.2.7. Для приготовления фонового раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ приливают такое же количество раствора железа А или Б, какое взято для растворов градуировочного графика, 10 см³ буферного раствора, устанавливают pH 8—9 соляной кислотой, разбавленной 1:9, или аммиаком, разбавленным 1:9. Разбавляют до метки водой и перемешивают.

Контрольный опыт для градуировочного графика получают, как указано в п. 2.2.6, в раствор которого не добавляют стандартный раствор меди и раствор железа. Оптическую плотность раствора контрольного опыта измеряют по воде.

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

2.2.4.—2.2.7. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 1000},$$

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

K — коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов на граммы.

2.3.2. Допускаемые расхождения — по п. 3.3.2.

3. МЕТОД АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Метод основан на измерении поглощения излучения спектральной лампы с полым катодом атомами меди при длине волны 324,8 нм или 327,4 нм. Для атомизации растворов используют пламя ацетилен — воздух.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000°С;

спектрофотометр атомно-абсорбционный;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

железо карбонильное (99,99%);

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1:1;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77 и разбавленную 1:1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;
меди по ГОСТ 859—78 (не менее 99,9%);
кислоту хлорную, плотностью 1,68 или 1,51 г/см³;
кислоту борную по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор;
стандартные растворы меди:

раствор А: 1,0000 г металлической меди помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Затем прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг меди;

раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг меди;

фоновые растворы:

раствор А: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты, окисляют раствор, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния.

Добавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавляют до 200 см³ водой, добавляют 14,3 г углекислого натрия предварительно растворенного в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Раствор Б готовят аналогично раствору А, но без углекислого натрия;

раствор В: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты, окисляют раствор, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают его до сиропообразного состояния. Добавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавляют до 200 см³ водой, добавляют 2,3 г борной кислоты, предварительно растворенной в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Разложение навески руды, концентрата или агломерата массой 1 г и обработку нерастворимого остатка проводят согласно пп. 2.2.2 и 2.2.3.

3.2.1а. Если материалы труднорастворимы, навеску пробы помещают в тефлоновый стакан или платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 15 см³ хлорной кислоты, 20 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до появления белых паров. После охлаждения прибавляют 10 см³ фтористоводородной кислоты и снова выпаривают до образования влажных солей. К остатку прибавляют 20 см³ насыщенного раствора борной кислоты, стенки стакана или чашки ополаскивают водой и раствор снова выпарива-

ют до появления белых паров. Прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор нагревают на песчаной бане до растворения солей, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.2.2. При массовой доле меди в руде, концентрате или агломерате до 0,05 % фотометрируют весь раствор, свыше 0,05 % — раствор аликвотируют.

Аликвотную часть раствора 20 см³ (при массовой доле меди от 0,05 до 0,2%) или 5 см³ (при массовой доле меди 0,2—1%) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют до метки водой и перемешивают. Растворы вводят в пламя ацетилен — воздух атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию меди при длине волны 324, 8 нм.

Каждый раствор фотометрируют дважды и для расчета берут среднее из двух значений абсорбции.

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

Растворы, полученные по п. 3.2.1, во всем диапазоне определяемых содержаний меди можно фотометрировать без аликвотирования или используя менее чувствительную линию 327,4 нм (0,05—0,2 % меди), или меняя угол поворота горелки при длине волны 324,8 нм (0,2—1% меди).

Для внесения поправки на содержание меди в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденным значениям абсорбции исследуемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание меди по градуировочному графику.

3.2.3. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см³ стандартного раствора меди Б, что соответствует 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50 мг меди или 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг меди (для варианта с измерением абсорбции при длине волны 327,4 нм), или 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора меди А, что соответствует 2, 4, 6, 8, 10 мг (для варианта с изменением угла поворота горелки). Затем прибавляют фоновый раствор А, Б или В (в зависимости от способа разложения навески руды, концентрата или агломерата) в количестве, отвечающем содержанию железа в фотометрируемом растворе, добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют до метки водой и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.4. Контрольный опыт для градуировочного графика проводят, как указано в п. 3.2.3, в раствор которого не добавляют стандартный раствор меди.

3.2.5. Растворы фотометрируют в соответствии с п. 3.2.2.

По найденным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям меди строят градуировочный график.

3.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг/см³;

V — объем фотометрируемого раствора, см³;

K — коэффициент пересчета содержания меди на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески пробы в объеме фотометрируемого раствора, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов на граммы.

3.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

Массовая доля меди, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01	0,003
Св. 0,01 » 0,015	0,005
» 0,015 » 0,025	0,007
» 0,025 » 0,05	0,01
» 0,05 » 0,1	0,015
» 0,1 » 0,2	0,02
» 0,2 » 0,5	0,03
» 0,5 » 1	0,04

Изменение № 2 ГОСТ 23581.6—79 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания меди

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04.07.85 № 2136 срок введения установлен

с 01.01.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0709.

Пункт 2.1.1 дополнить абзацем (после третьего): «Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

одиннадцатый абзац. Заменить значение: 1:9 на 1:4;

тринадцатый абзац после слов «растворяют при нагревании» дополнить словами: «на водяной бане».

Пункт 2.2.4. Первый абзац. Заменить слова и значение: «в мерную колбу вместимостью 100 см³» на «в стакан вместимостью 50—100 см³»; 1:9 на 1:4;

(Продолжение см. с. 52)

второй абзац. Заменить значение: 20 на 30; после слов «раствора купризона» дополнить словами: «переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³».

Пункт 2.2.5. Первый абзац. Заменить слова: «через 30 мин» на «через 10—15 мин».

Пункт 2.2.6. Первый абзац. Заменить слова: «контроль pH осуществляется по универсальной индикаторной бумаге или pH-метру» на «контроль pH осуществляют, как указано в п. 2.2.4»; заменить значения и слова: 1:9 на 1:4, 20 см³ на 30 см³; «через 30 мин» на «через 10—15 мин».

Пункт 3.1.1 дополнить абзацем (после третьего): «тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

восемнадцатый, двадцать первый абзацы. Заменить слова: «50 см³ соляной кислоты» на «100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1»;

(Продолжение см. с. 53)

девятнадцатый абзац. Заменить значение: 20 см³ на 40 см³.

Пункт 3.2.1а после слов «влажных солей» дополнить словами: «Прибавляют 10 см³ соляной кислоты, закрывают часовым стеклом, кипятят раствор до

(Продолжение см. с. 54)

полного растворения навески пробы, снимают стекло и вновь выпаривают раствор до образования влажных солей».

Пункт 3.2.2. Исключить слово: «параллельных».

(ИУС № 10 1985 г.)