

---

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ  
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION  
(ISC)

---

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

ГОСТ  
31382 —  
2009

---

**МЕДЬ**

**Методы анализа**

Издание официальное

БЗ 4—2008/60



Москва  
Стандартинформ  
2010

## Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 — 92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 — 97 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

### Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 35 от 11 июня 2009 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения следующих международных стандартов:

- ИСО 5956:1984 «Медь и медные сплавы. Определение содержания сурьмы. Спектрометрический метод с родамином В» (ISO 5956:1984 «Copper and copper alloys — Determination of antimony content — Rhodamine B spectrometric method», NEQ);

- ИСО 5959:1984 «Медь и медные сплавы. Определение содержания висмута. Спектрометрический метод с применением диэтилдитиокарбамата» (ISO 5959:1984 «Copper and copper alloys — Determination of bismuth content — Diethyldithiocarbamate spectrometric method», NEQ)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 сентября 2009 г. № 322-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31382—2009 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2010 г.

6 ВЗАМЕН ГОСТ 13938.1 — 78 — ГОСТ 13938.10 — 78, ГОСТ 13938.12 — 78, 13938.15 — 88, ГОСТ 9717.1—82, ГОСТ 27981.0—88, ГОСТ 27981.3—88, ГОСТ 27981.4—88

*Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в указателе «Национальные стандарты».*

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты».*

## Содержание

1 Область применения . . . . .	1
2 Нормативные ссылки . . . . .	1
3 Общие требования . . . . .	4
4 Требования безопасности . . . . .	5
5 Методы определения массовой доли меди . . . . .	6
6 Методы определения массовой доли серы . . . . .	10
7 Метод определения массовой доли фосфора . . . . .	16
8 Методы определения массовой доли железа . . . . .	20
9 Метод определения массовой доли цинка . . . . .	24
10 Методы определения массовой доли никеля . . . . .	26
11 Метод определения массовой доли свинца . . . . .	32
12 Метод определения массовой доли олова . . . . .	34
13 Методы определения массовой доли серебра . . . . .	37
14 Методы определения массовой доли сурьмы . . . . .	41
15 Методы определения массовой доли висмута . . . . .	46
16 Метод определения массовой доли хрома и кадмия . . . . .	51
17 Метод спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра . . . . .	55
18 Методы атомно-абсорбционного анализа . . . . .	58
19 Метод спектрального анализа по оксидным стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра . . . . .	73
20 Метод эмиссионно-спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией спектра . . . . .	79
Приложение А (рекомендуемое) Приготовление синтетических смесей . . . . .	85
Библиография . . . . .	88

**МЕДЬ****Методы анализа**Copper.  
Methods of analysis

Дата введения — 2010—04—01

**1 Область применения**

Настоящий стандарт распространяется на медь по ГОСТ 859 и устанавливает общие требования к методам анализа/измерений меди, требования безопасности при проведении анализа/измерений, методы выполнения анализа/измерений массовых долей меди и примесей в ней.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016—79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.030—81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 123—2008 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 193—79 (ИСО 431—81) Слитки медные. Технические условия

- ГОСТ 199—78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия  
ГОСТ 200—76 Реактивы. Натрий фосфорноватистокислый 1-водный. Технические условия  
ГОСТ 334—73 Бумага масштабно-координатная. Технические условия  
ГОСТ 546—2001 Катоды медные. Технические условия  
ГОСТ 804—93 Магний первичный в чушках. Технические условия  
ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия  
ГОСТ 859—2001 Медь. Марки  
ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия  
ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия  
ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия  
ГОСТ 1467—93 Кадмий. Технические условия  
ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия  
ГОСТ 2062—77 Реактивы. Кислота бромисто-водородная. Технические условия  
ГОСТ 3117—78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия  
ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия  
ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия  
ГОСТ 3652—69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия  
ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия  
ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия  
ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия  
ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия  
ГОСТ 4109—79 Реактивы. Бром. Технические условия  
ГОСТ 4147—74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия  
ГОСТ 4159—79 Реактивы. Йод. Технические условия  
ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) серноокислая 5-водная. Технические условия  
ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия  
ГОСТ 4198—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия  
ГОСТ 4201—79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия  
ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия  
ГОСТ 4208—72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора). Технические условия  
ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа  
ГОСТ 4220—75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия  
ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия  
ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия  
ГОСТ 4236—77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия  
ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия  
ГОСТ 4329—77 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия  
ГОСТ 4459—75 Реактивы. Калий хромовокислый. Технические условия  
ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия  
ГОСТ 4465—74 Реактивы. Никель (II) серноокислый 7-водный. Технические условия  
ГОСТ 4478—78 Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия  
ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе  
ГОСТ 4520—78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия  
ГОСТ 4960—2009 Порошок медный электролитический. Технические условия  
ГОСТ 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия  
ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия  
ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия  
ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия  
ГОСТ 5644—75 Сульфит натрия безводный. Технические условия  
ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

- ГОСТ 5817—77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия  
 ГОСТ 5828—77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия  
 ГОСТ 5845—79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия  
 ГОСТ 5905—2004 (ИСО 10387:1994) Хром металлический. Технические требования и условия поставки
- ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия  
 ГОСТ 6344—73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия  
 ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия  
 ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия  
 ГОСТ 6836—2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки  
 ГОСТ 8655—75 Фосфор красный технический. Технические условия  
 ГОСТ 8677—76 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия  
 ГОСТ 8864—71 Реактивы. Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия  
 ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия  
 ГОСТ 9336—75 Реактивы. Аммоний ванадиевокислый мета. Технические условия  
 ГОСТ 9849—86 Порошок железный. Технические условия  
 ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия  
 ГОСТ 10163—76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия  
 ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия  
 ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия
- ГОСТ 10727—91 Нити и волокна стеклянные однонаправленные. Технические условия  
 ГОСТ 10928—90 Висмут. Технические условия  
 ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия  
 ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки  
 ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия  
 ГОСТ 11293—89 Желатин. Технические условия  
 ГОСТ 11773—76 Реактивы. Натрий фосфорнокислый двузамещенный. Технические условия  
 ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия  
 ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия  
 ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия  
 ГОСТ 17022—81 Графит. Типы, марки и общие технические требования  
 ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия  
 ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
- ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия  
 ГОСТ 20288—74 Реактивы. Углерод четыреххлористый. Технические условия  
 ГОСТ 20298—74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия  
 ГОСТ 20301—74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия  
 ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия
- ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсерноокислый. Технические условия  
 ГОСТ 20490—75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия  
 ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний  
 ГОСТ 22180—76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия  
 ГОСТ 22861—93 Свинец высокой чистоты. Технические условия  
 ГОСТ 22867—77 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия  
 ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования  
 ГОСТ 24231—80 Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа
- ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия  
 ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа  
 ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 25644—96 Средства моющие синтетические порошкообразные. Общие технические требования

ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 27025—86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 27067—86 Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия

ГОСТ 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

СТ СЭВ 543—77 Числа. Правила записи и округления

**Примечание** — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа/измерений — по ГОСТ 25086.

3.2 Общие требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам, растворам — по ГОСТ 25086.

3.3 Приготовление растворов химических реактивов — в соответствии с ГОСТ 4212, ГОСТ 4517, ГОСТ 25794.1 и ГОСТ 27025.

3.4 Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов, реактивов, обеспечивающих проведение анализа/измерений с установленной погрешностью.

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

3.6 Для взвешивания применяют лабораторные весы по ГОСТ 24104. В методике анализа/измерений должен быть указан класс точности весов.

3.7 Массовую долю меди определяют параллельно в трех навесках, примесей — по количеству параллельных определений, число которых указывается в конкретном методе анализа/измерений, но не менее двух. Одновременно с проведением анализа/измерений в тех же условиях проводят контрольный опыт для внесения соответствующей поправки в результаты анализа/измерений. При определении меди проводят два контрольных опыта. При определении примесей число параллельных определений при контрольном опыте должно соответствовать числу параллельных определений, указанному в методе анализа/измерений.

3.8 Для прокаливания и сплавления применяют муфельные лабораторные печи, обеспечивающие нагревание до температуры 1000 °С. Для высушивания применяют лабораторные сушильные печи, обеспечивающие нагревание до температуры 250 °С. Для растворения и выпаривания растворов применяют электрические плиты с закрытой спиралью, обеспечивающие нагревание до температуры 350 °С.

3.9 Для измерения промежутков времени менее 5 мин применяют песочные часы и секундомеры, более 5 мин — таймеры или часы любого типа.

3.10 Термины, касающиеся степени нагрева воды (раствора) и продолжительности операций, — по ГОСТ 27025.

3.11 Для приготовления растворов с известной массовой концентрацией используют металлы и их соединения с массовой долей основного компонента не менее 99,9 %, если в методике выполнения измерений не предусмотрено иное. Способ приготовления растворов — по ГОСТ 4212 или по настоящему стандарту.

3.12 Взвешивание анализируемого вещества, вещества для приготовления растворов с известной концентрацией металлов и осадков в гравиметрическом анализе проводится, если это специально не оговорено в методике анализа, на весах специального класса точности по ГОСТ 24104.

3.13 Проверка приемлемости результатов анализа/измерений и установление окончательного результата — в соответствии со стандартами [1], [2].



**3.14 Контроль точности результатов анализа/измерений**

Контроль точности результатов анализа/измерений проводят в соответствии с рекомендациями [3]:

а) сопоставлением результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - C, \quad (1)$$

где  $\bar{X}$  — результат анализа/измерения стандартного образца (СО);

$C$  — аттестованное значение СО.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n, \quad (2)$$

где  $\pm \Delta_n$  — значение характеристики погрешности результата анализа/измерения при реализации в конкретной лаборатории, соответствующее аттестованному значению СО.

Если при проведении контроля применяют СО, которые не использовались при установлении показателя точности результатов анализа/измерения, и в случае превышения погрешности СО одной трети погрешности методики анализа/измерения, норматив контроля точности рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{атт}}^2 + \Delta_n^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{атт}}$  — характеристика погрешности аттестованного значения измеряемого элемента в СО.

б) используя СО состава, утвержденные в соответствии с ГОСТ 8.315. Периодичность измерения состава СО — в соответствии с руководством по обеспечению качества аналитических работ, действующим на предприятии.

Массовую долю определяемого компонента в СО находят путем параллельных измерений, установленных конкретным методом анализа/измерений.

Для контроля стабильности результатов анализа/измерений рекомендуется использовать контрольные карты (КК) Шухарта по стандартам [2] (раздел 6) и [4].

Алгоритмы оценки стабильности результатов анализа/измерений — в соответствии с руководством по обеспечению качества аналитических работ, действующим на предприятии, с учетом требований стандарта [2] (раздел 6).

При отсутствии СО допускается контроль точности результатов анализа/измерений проводить по ГОСТ 25086 с использованием метода добавок или аттестованных смесей по рекомендациям [5].

**3.15 Оформление результатов анализа/измерений**

Результаты анализа/измерений представляют в виде  $X \pm \Delta$  (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ),

где  $X$  — результат анализа/измерений, %;

$\Delta$  — погрешность результатов анализа/измерений, %.

Значения  $\Delta$  приведены в конкретной методике анализа/измерений.

**Примечание** — В случае, когда за окончательный результат анализа/измерений принимают медиану, то результат представляют без указания границ погрешности.

**3.16** Допускается построение градуировочных графиков и расчет результатов анализа/измерений проводить с использованием программного обеспечения используемых средств измерений. В этом случае программное обеспечение должно быть сертифицировано.

**3.17** Округление результатов анализа/измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

**4 Требования безопасности**

**4.1** Подготовка проб к анализу и проведение анализа (растворение в кислотах, щелочах и пр.) и все операции химического анализа, связанные с выделением ядовитых паров или газов, следует выполнять в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

**4.2** Лабораторные помещения должны быть оборудованы вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

4.3 При выполнении анализа меди в воздух рабочей зоны могут выделяться вредные вещества, предельно допустимые концентрации (ПДК) их в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам [6].

4.4 Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.016.

4.5 Лабораторные помещения, в которых выполняется работа по химическому анализу исследуемого материала, должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и правилам пожарной безопасности [7]. Средства и способы пожаротушения следует применять по ГОСТ 12.4.009 в зависимости от источника возникновения и характера пожара.

4.6 При работе с горючими и взрывоопасными газами следует соблюдать требования ГОСТ 12.1.010, ГОСТ 12.1.004. При использовании газов в баллонах следует соблюдать требования правил [8].

4.7 Электротехнические контрольно-измерительные приборы и лабораторное оборудование и условия их эксплуатации должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.007.0, ГОСТ 12.1.030 и стандарта [9]. Заземление должно соответствовать требованиям правил [10].

4.8 Организация обучения безопасности труда и проверка знаний работающих требований безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004.

4.9 Персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты в соответствии с правилами [11].

4.10 Персонал лаборатории должен быть обеспечен бытовыми помещениями по группе производственных процессов IIIa в соответствии со строительными нормами и правилами [12].

## 5 Методы определения массовой доли меди

### 5.1 Область применения

В настоящем разделе установлены электрогравиметрический и расчетный методы определения массовой доли меди.

### 5.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа (при массовой доле меди 99,00 % и выше) для доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должна превышать  $\pm 0,10$  %.

### 5.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- электроды из платины сетчатые по ГОСТ 6563;
- установку для электролиза с амперметром, вольтметром, реостатом, обеспечивающую проведение электролиза при перемешивании при плотности тока от 2 до 3 А/дм<sup>2</sup> и напряжении от 2,2 до 2,5 В;
- фотометр фотоэлектрический или спектрофотометр со всеми принадлежностями;
- спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий источник излучения на медь, горелку для пламени ацетилен-воздух и распылительную систему;
- компрессор воздушный;
- центрифугу со всеми принадлежностями;
- шкаф сушильный с терморегулятором;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- стаканы В-1—50 ТХС; В-1—100 ТХС; В-1—250 ТС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 2—25—2, 2—100—2, 2—200—2, 2—250—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- воронку ВД-1—100 ХС по ГОСТ 25336;
- эксикатор 2—190 по ГОСТ 25336.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- ацетилен по ГОСТ 5457;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 и разбавленную 1:1;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
- смесь для растворения;
- кислоту лимонную по ГОСТ 3652;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:4;
- соль динатриевую этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, двуводную (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,1 М раствор;

- купризон, бис-(циклогексанон) оксалилдигидразон, раствор массовой концентрации 2,5 г/дм<sup>3</sup>;
- натрий серноокислый безводный по ГОСТ 4166;
- фенолфталеин (индикатор) по [13], спиртовой раствор массовой концентрации 1 г/дм<sup>3</sup>;
- углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288;
- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300;
- медь по ГОСТ 859;
- растворы меди известной концентрации;
- бумагу индикаторную универсальную по техническим условиям [14];
- хлороформ по ГОСТ 20015;
- диэтилдитиокарбамат свинца (II) по [15], раствор массовой концентрации 0,2 г/дм<sup>3</sup> в хлороформе.

#### 5.4 Метод анализа

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

Медь, оставшуюся в электролите, определяют атомно-абсорбционным или фотометрическим методом. В случае разногласий при оценке массовой доли меди используют фотометрический метод, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения меди с купризоном или диэтилдитиокарбаматом свинца.

При массовой доле меди от 99,00 % до 99,90 % медь в сумме с серебром определяют электролитически.

Массовую долю меди свыше 99,90 % определяют по разности, вычитая сумму определенных примесей из 100 %.

#### 5.5 Подготовка к выполнению анализа

5.5.1 При приготовлении смеси для растворения навеску 500 г азотнокислого аммония растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 500 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 200 см<sup>3</sup> серной кислоты и доливают водой до 2000 см<sup>3</sup>.

5.5.2 При приготовлении раствора лимоннокислого аммония навеску 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 200 см<sup>3</sup> раствора аммиака, охлаждают, доливают до 1000 см<sup>3</sup> водой и перемешивают.

5.5.3 При приготовлении 0,1 М раствора трилона Б навеску 37,2 г трилона Б растворяют в 800 см<sup>3</sup> воды, доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и хорошо перемешивают.

5.5.4 При приготовлении раствора купризона массовой концентрации 2,5 г/дм<sup>3</sup> навеску 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см<sup>3</sup> воды при температуре от 70 °С до 80 °С. После охлаждения раствор фильтруют в сосуд из темного стекла, доливают водой до 1000 см<sup>3</sup>, перемешивают и хранят в этом сосуде. Раствор годен к применению в течение 10 суток.

5.5.5 Для построения градуировочных графиков готовят растворы меди известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации меди 0,5 мг/см<sup>3</sup> навеску 0,5000 г меди растворяют в 20 см<sup>3</sup> смеси для растворения и при нагревании удаляют окислы азота. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации меди 0,01 мг/см<sup>3</sup> 20 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до 1000 см<sup>3</sup> водой и перемешивают.

5.5.6 Для приготовления раствора диэтилдитиокарбамата свинца (II) массовой концентрации 0,2 г/дм<sup>3</sup> в хлороформе навеску 0,2 г диэтилдитиокарбамата свинца (II) помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют от 100 до 200 см<sup>3</sup> хлороформа и перемешивают до растворения навески, доливают до метки хлороформом и снова перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла в темном месте.

5.5.7 Построение градуировочных графиков

5.5.7.1 Построение градуировочного графика при использовании фотометрического метода определения меди в электролите с купризоном

Отбирают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см<sup>3</sup> раствора Б и помещают в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая, что соответствует 0; 20; 40; 60; 80 и 100 мкг меди. Прибавляют 4 см<sup>3</sup> смеси для растворения, 50 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> раствора лимоннокислого аммония, 2 капли раствора фенолфталеина, раствор аммиака, разбавленный 1:4, до появления слабо-розовой окраски и 1 см<sup>3</sup> избытка, 10 см<sup>3</sup> раствора купризона, доливают водой до метки и перемешивают. Величина рН раствора должна быть от 8,5 до 9,0.

Измерение оптической плотности проводят, как указано в 5.6.3.

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

5.5.7.2 Построение градуировочного графика при использовании фотометрического метода определения меди в электролите с диэтилдитиокарбаматом свинца

В шесть делительных воронок вместимостью  $100\text{ см}^3$  каждая помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и  $5,0\text{ см}^3$  раствора Б, что соответствует 0; 5; 10; 20; 30 и  $50\text{ мкг}$  меди. Приливают воды до  $50\text{ см}^3$  и далее анализ проводят по 5.6.4.

Экстракцию и измерение оптической плотности раствора проводят так, как указано в 5.6.4.

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

5.5.7.3 Построение градуировочного графика при использовании атомно-абсорбционного метода определения меди в электролите

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

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

### 5.6 Выполнение анализа

5.6.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении работ — в соответствии с разделами 3 и 4.

#### 5.6.2 Электрогравиметрический метод определения меди (при массовой доле от 99,00 % до 99,90 %)

Навеску меди массой от 1,0000 до 2,0000 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  $250\text{ см}^3$ , прибавляют  $40\text{ см}^3$  смеси для растворения и стакан накрывают часовым стеклом. После растворения навески меди раствор осторожно нагревают до удаления окислов азота, разбавляют до  $180\text{ см}^3$  водой, нагревают до  $40\text{ °C}$  и в раствор погружают платиновые электроды. После этого проводят электролиз в течение 2,5 ч при перемешивании раствора при плотности тока от 2 до 3 А/дм<sup>2</sup> и напряжении от 2,2 до 2,5 В. 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 законченным.

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

Катод с выделившейся медью сушат при температуре от  $100\text{ °C}$  до  $105\text{ °C}$  в течение 5 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на весах, на которых взвешивались катод и навеска меди перед анализом.

Электролит с промывными водами (после промывания платиновых катодов) переливают в мерную колбу вместимостью от 200 до  $250\text{ см}^3$ , 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 5.6.3 и 5.6.4, или атомно-абсорбционным методом в соответствии с 5.6.5.

#### 5.6.3 Фотометрический метод определения меди в электролите с купризоном

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

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

Оптическую плотность раствора измеряют по истечении от 5 до 30 мин при длине волны  $600\text{ нм}$  в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Раствором сравнения при измерении оптической плотности является вода. Одновременно проводят два контрольных опыта со всеми применяемыми реактивами. Среднее значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

Массу меди устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в 5.5.7.1.

#### 5.6.4 Фотометрический метод определения меди в электролите с диэтилдитиокарбаматом свинца

Отбирают аликвотную часть раствора электролита от 5 до 10 см<sup>3</sup> и помещают в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:10, и выпаривают до выделения паров серной кислоты.

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

Экстракцию повторяют с 10 см<sup>3</sup> 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 толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит четыреххлористый углерод.

Одновременно проводят два контрольных опыта. Для этого помещают в делительную воронку 4 см<sup>3</sup> смеси для растворения, доливают до 50 см<sup>3</sup> водой и далее поступают, как указано выше. Среднее значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

Массу меди устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в 5.5.7.2.

#### 5.6.5 Атомно-абсорбционный метод определения меди в электролите

Часть раствора электролита помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 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 5.5.7.3.

### 5.7 Обработка результатов анализа

5.7.1 Массовую долю меди  $X$ , %, при использовании электрогравиметрического и фотометрического методов определения вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)100 + \frac{m_3 V}{V_1} 10000}{m} \quad (4)$$

Массовую долю меди  $X$ , %, при использовании электрогравиметрического и атомно-абсорбционного методов определения меди вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)100 + \frac{m_4 V}{10000}}{m} \quad (5)$$

где  $m_2$  — масса катода с осажденной медью, г;

$m_1$  — масса катода, г;

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

$m_4$  — масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем анализируемого электролита, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем аликвотной части электролита, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески меди, г.

5.7.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не превышает значения 0,06 %.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

Абсолютное значение допустимого расхождения между двумя результатами анализа, полученными в разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости  $R = 0,14$  % для доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

5.7.3 Определение меди (при массовой доле ее свыше 99,90 %)

5.7.3.1 Массовую долю меди  $X$ , %, вычисляют по разности между 100 и суммой всех определяемых примесей по формуле

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n), \quad (6)$$

где  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  — средняя массовая доля определенных в меди примесей, %.

Число значащих цифр зависит от исходных требований, задаваемых в нормативном документе на конкретный вид продукции.

5.7.3.2 Расхождение между результатами двух параллельных определений/измерений примесей в меди не должны превышать пределов повторяемости, приведенных в соответствующих методиках при определении той или иной примеси.

Расхождения между двумя результатами анализа/измерений примесей в меди, полученными в разных лабораториях, не должны превышать значений пределов воспроизводимости, приведенных в соответствующих методиках при определении той или иной примеси.

## 6 Методы определения массовой доли серы

### 6.1 Область применения

В настоящем разделе установлены титриметрический метод (при массовой доле серы от 0,0010 % до 0,020 %) и метод инфракрасной спектроскопии (при массовой доле серы от 0,0002 % до 0,050 %) определения массовой доли серы в меди.

### 6.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа/измерений массовой доли серы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности  $P = 0,95$  должны соответствовать приведенным в таблицах 1, 2 и 3.

Т а б л и ц а 1 — Титриметрический метод

В процентах

Диапазон массовой доли серы	Погрешность результатов анализа $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0007	0,0005	0,0010
Св. 0,003 » 0,006 »	0,001	0,001	0,002
» 0,006 » 0,020 »	0,003	0,002	0,004

Т а б л и ц а 2 — Метод инфракрасной спектроскопии в присутствии плавня

В процентах

Диапазон массовой доли серы	Погрешность результатов измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0003 до 0,0005 включ.	0,0002	0,0002	0,0003
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0005	0,0005	0,0007
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0008	0,0008	0,0011
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0011	0,0011	0,0015
» 0,0050 » 0,0100 »	0,0014	0,0014	0,0018
» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,003	0,004
» 0,030 » 0,050 »	0,005	0,005	0,007

### 6.3 Титриметрический метод

#### 6.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

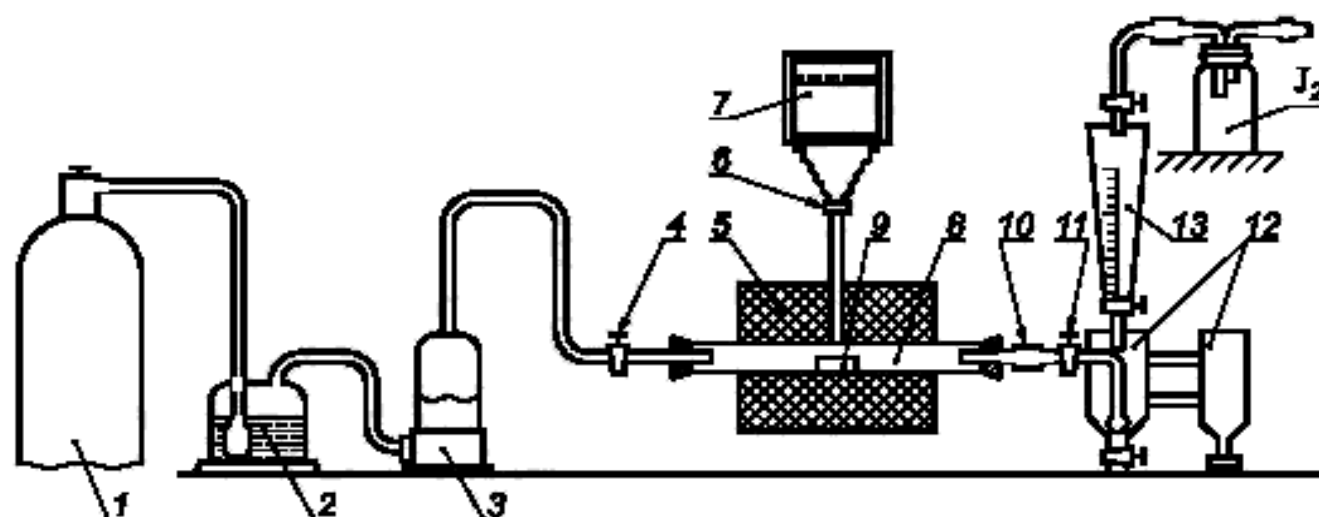
При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:  
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;

Т а б л и ц а 3 — Метод инфракрасной спектрометрии без применения плавления

В процентах

Диапазон массовой доли серы	Погрешность результатов измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0001	0,0002	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0002	0,0003	0,0003
» 0,0010 » 0,0025 »	0,0003	0,0005	0,0005
» 0,0025 » 0,0050 »	0,0005	0,0006	0,0007

- колбы мерные 2-25—2; 2-250—2; 2-1000—2 по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227;
- бюретки 1—1—2—25—0,1 по ГОСТ 29251;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—250—34 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—100 ТХС по ГОСТ 25336;
- печь муфельную с температурой нагрева до 1050 °С;
- установку для определения серы согласно рисунку 1;



1 — баллон с кислородом, снабженный редукционным вентилем для регулирования скорости поступления кислорода в печь; 2 — промывная склянка, содержащая раствор марганцовокислого калия в растворе гидроксида калия или гидроксида натрия; 3 — склянка, содержащая в нижней части плавленый хлористый кальций и слой стеклянной или обыкновенной ваты, а в верхней части — гидроксид калия или гидроксид натрия; 4 — кран, дающий возможность регулировать подачу очищенного кислорода в трубки для сжигания; 5 — трубчатая печь с силовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев до 1250 °С; 6 — термолара; 7 — милливольтметр или потенциометр любого типа; 8 — трубки для сжигания кислорода; 9 — лодочка для сжигания пробы; 10 — очистительный сосуд с кварцевой ватой; 11 — кран перед поглотительным сосудом; 12 — поглотительный сосуд, состоящий из двух одинаковых сосудов, соединенных стеклянными перемычками. Допускается использование двух стеклянных цилиндров высотой по 250 мм из стекла одного цвета (рисунок 2); 13 — бюретка для титрования

Рисунок 1 — Установка для определения серы

- печь трубчатую с силовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев до 1250 °С;
- милливольтметр или потенциометр любого типа;
- трубку фарфоровую одноканальную (внешний диаметр — 26 мм, внутренний диаметр — 21 мм, длина — от 850 до 900 мм);
- лодочки фарфоровые ЛС2 по ГОСТ 9147;
- эксикатор 2—190 по ГОСТ 25336, заполненный оксидом кальция, предварительно прокаленным при температуре от 970 °С до 1050 °С, или хлористым кальцием.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, дважды перекристаллизованный и высушенный при температуре 170 °С, раствор 0,025 н.;

- калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор массовой концентрации 50 г/дм<sup>3</sup>;
- калия гидроксид (калия гидроокись) по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрации 400 г/дм<sup>3</sup>;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 400 г/дм<sup>3</sup>;
- калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 40 г/дм<sup>3</sup> в растворе калия гидроксида или натрия гидроксида;
- кальций хлористый по [16], плавленный;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 5:100;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор массовой концентрации 10 г/дм<sup>3</sup>;
- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83;
- натрий серноватистокислый по ГОСТ 27068, раствор 0,025 н.;
- йод по ГОСТ 4159, раствор 0,001 н.;
- кальция оксид по ГОСТ 8677;
- стандартный образец меди, стали (нелегированной) или железа с массовой долей серы от 0,002 % до 0,03 %.

### 6.3.2 Метод анализа

Метод основан на сжигании навески меди, содержащей серу, в токе кислорода при температуре 1200 °С, поглощении образующейся двуокиси серы водой и титровании сернистой кислоты раствором йода в присутствии крахмала.

### 6.3.3 Подготовка к выполнению анализа

6.3.3.1 Перед проведением анализа необходимо проверить герметичность установки для определения серы (рисунок 1) и правильность ее сборки.

Для этого соединяют всю установку с баллоном, содержащим кислород, открывают трехходовой кран на воздух, осторожно открывают вентиль баллона, пропускают кислород со скоростью 20—30 пузырьков в минуту, переключают трехходовой кран в положение, при котором кислород поступает в печь, и закрывают кран перед поглотительным сосудом. В течение 2—3 мин должно прекратиться выделение пузырьков в промывных склянках, после чего необходимо выждать еще от 5 до 7 мин. Если пузырьки больше не выделяются, установку можно считать герметичной.

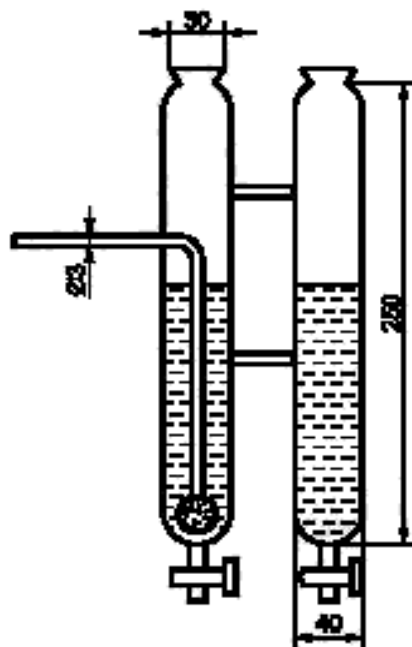


Рисунок 2 — Поглотительный сосуд

6.3.3.2 Перед проведением анализа необходимо проверить при температуре от 1200 °С до 1250 °С устройство для сжигания на герметичность и наличие летучих восстанавливающих веществ. Для этого в оба сосуда поглотительного устройства наливают по 50 см<sup>3</sup> воды и по 10 см<sup>3</sup> раствора крахмала, приливают из бюретки несколько капель раствора йода до появления сине-голубой окраски (интенсивность окраски в обоих сосудах должна быть одинаковой). Нагревают печь до температуры от 1100 °С до 1250 °С и пропускают кислород со скоростью 40—50 пузырьков в минуту.



Если через 4—5 мин окраска раствора в левом сосуде исчезнет, то это означает, что из трубки выделяются восстанавливающие вещества, реагирующие с йодом. В этом случае, не прекращая тока кислорода, к раствору в левом сосуде приливают еще несколько капель раствора йода и продолжают прибавление раствора йода до тех пор, пока синяя окраска в растворе будет оставаться постоянной и одинаковой по интенсивности с окраской раствора в правом сосуде.

6.3.3.3 Для проведения анализа фарфоровые лодочки предварительно прокаливают при температуре от 850 °С до 900 °С в течение 1 ч. Прокаленные лодочки помещают в эксикатор. Перед проведением анализа лодочку прокаливают при температуре 1200 °С в атмосфере кислорода, проверяют на содержание серы в условиях проведения анализа. Навеску с испытуемым образцом помещают в проверенную лодочку. После проведения испытания лодочку больше не используют.

6.3.3.4 При приготовлении 0,025 н. раствора серноватистокислого натрия (натрия тиосульфата) навеску 6,2 г растворяют в 100 см<sup>3</sup> свежeproкипяченной и охлажденной воды, прибавляют 0,2 г безводного углекислого натрия, доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и хорошо перемешивают.

Массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия устанавливают на 2—3 суток после приготовления раствора.

При установлении массовой концентрации 0,025 н. раствора серноватистокислого натрия 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 5:100, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия, 25 см<sup>3</sup> 0,025 н. раствора двухромовокислого калия. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и оставляют в темном месте в течение 8—10 мин. Приливают воду до объема от 70 до 80 см<sup>3</sup> и титруют выделившийся йод раствором серноватистокислого натрия до светло-желтой окраски, приливают 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию раствора серноватистокислого натрия  $N_{\text{Na}}$ , г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$N_{\text{Na}} = \frac{0,025 \cdot 25}{V}, \quad (7)$$

где  $V$  — объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

6.3.3.5 При приготовлении 0,001 н. раствора йода навеску 0,127 г йода растворяют в 50 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия и разбавляют раствор водой до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в стеклянной посуде из темного стекла.

Титр раствора йода, выраженный в граммах серы, устанавливают по четырем навескам стандартного образца с известным содержанием серы. Сжигание серы в этом случае проводят согласно 6.3.4.

Титр раствора йода по сере  $T$ , г, вычисляют по формуле

$$T = \frac{Cm}{V100}, \quad (8)$$

где  $C$  — массовая доля серы в стандартном образце, %;

$m$  — масса стандартного образца, г;

$V$  — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

П р и м е ч а н и е — При отсутствии стандартного образца массовую концентрацию раствора йода устанавливают по раствору серноватистокислого натрия, массовая концентрация которого установлена по раствору двухромовокислого калия.

При установлении массовой концентрации 0,001 н. раствора йода готовят 0,001 н. раствор серноватистокислого натрия с разбавлением 0,025 н. раствора: отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> 0,025 н. раствора серноватистокислого натрия, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают предварительно прокипяченной и охлажденной водой до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения. В колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают от 18 до 20 см<sup>3</sup> воды, приливают из бюретки точно отмеренные 20 см<sup>3</sup> раствора йода, разбавляют водой до объема от 70 до 80 см<sup>3</sup>, перемешивают и титруют 0,001 н. раствором серноватистокислого натрия до светло-желтой окраски, затем приливают 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию раствора йода  $N_{\text{J}}$ , г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$N_{\text{J}} = \frac{N_1 V}{20}, \quad (9)$$

где  $N_1$  — массовая концентрация раствора серноватистокислого натрия, равная  $N_{\text{Na}}/25$ , г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора серноватистокислого натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

Титр раствора йода по сере  $T$ , г, вычисляют по формуле

$$T = \frac{N_j 16,03}{1000}, \quad (10)$$

#### 6.3.4 Выполнение анализа

6.3.4.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — в соответствии с разделами 3 и 4.

6.3.4.2 Массовую долю серы определяют параллельно из двух навесок пробы.

6.3.4.3 Одновременно через все стадии подготовки проб к анализу проводят контрольный опыт на чистоту реактивов.

6.3.4.4 Навеску меди массой 2,0 г (при массовой доле серы до 0,005 %) или массой 1,0 г (при массовой доле серы свыше 0,005 %) распределяют равномерно по дну предварительно прокаленной лодочки для сжигания.

После этого в трубку печи (в наиболее нагретую зону) помещают лодочку с навеской меди при помощи длинного крючка из стальной проволоки диаметром от 2 до 3 мм. Трубку печи немедленно соединяют с остальными устройствами и сжигают навеску меди. Скорость пропускания кислорода должна поддерживаться такой, чтобы жидкость в поглотительном сосуде (рисунок 2, левая часть) поднималась на дополнительную высоту от 2 до 3 см. Когда поступающие из печи в поглотительный сосуд газы начинают обесцвечивать раствор йода, приливают раствор йода с такой скоростью, чтобы синяя окраска не исчезала во время сжигания навески. Сжигание серы считают законченным, когда окраска раствора в поглотительном растворе остается постоянной и одинаковой по интенсивности с окраской раствора в правой части сосуда для поглощения.

#### 6.3.5 Обработка результатов анализа

6.3.5.1 Массовую долю серы  $X$ , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{TV100}{m}, \quad (11)$$

где  $T$  — титр раствора йода, выраженный в граммах серы;

$V$  — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески меди, г.

6.3.5.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 1.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значения предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

#### 6.3.6 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа — по 3.14.

#### 6.3.7 Оформление результатов анализа

Результаты анализа оформляют в соответствии с 3.15, значения погрешности результатов анализа  $\Delta$  приведены в таблице 1.

### 6.4 Метод инфракрасной спектроскопии

#### 6.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- анализатор на серу, основанный на принципе инфракрасной спектроскопии с индукционной высокочастотной печью;

- печь шахтную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1200 °С;

- тигли огнеупорные керамические, прокаленные при температуре от 900 °С до 1200 °С в течение не менее 4 ч;

- СО по ГОСТ 8.315 состава меди или сплавов на основе меди или на основе железа;

- пинцет медицинский по ГОСТ 21241.

При выполнении измерений применяют следующие материалы:

- кислород технический газообразный по ГОСТ 5583;

- магний хлорнокислый (ангидрон) фирмы «LECO» или по [17];

- плавни: вольфрам по [18], железо по [19] и другие вещества, обеспечивающие сжигание пробы и результаты контрольного опыта, указанные в 6.4.2.1;

- нити и волокна стеклянные однонаправленные по ГОСТ 10727;

- аскарит фирмы «LECO» или по [20].

#### **6.4.2 Метод измерения**

Метод основан на измерении светопоглощения газообразного оксида серы (IV) в инфракрасной области спектра после выделения его из навески металла сжиганием в индукционной высокочастотной печи в токе кислорода.

6.4.2.1 Измерение массовой доли серы (при массовой доле от 0,0003 % до 0,050 %) методом инфракрасной спектроскопии в присутствии плавня

Подготовка к выполнению измерений

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Для градуировки следует использовать стандартные образцы состава меди или сплавов на основе меди или на основе железа.

Выполнение измерений

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделами 3 и 4.

Массовую долю серы определяют параллельно из двух навесок.

В тигель помещают навеску анализируемой пробы массой от 0,2000 до 1,0000 г, добавляют плавень, масса которого должна быть одинаковой при проведении контрольного опыта, градуировки и анализа, и проводят анализ, как указано в прилагаемой к анализатору инструкции.

Непосредственно перед измерением навески анализируемой пробы проводят контрольный опыт. Для этого в тигель помещают навеску плавня такой массой, какую используют при анализе проб, и проводят анализ, как указано выше.

Контрольный опыт следует считать удовлетворительным, если показания массовой доли серы на цифровом дисплее не превышают погрешность метода анализа (таблица 2). Погрешностью метода анализа считают погрешность нижнего диапазона определяемых интервалов массовых долей серы.

Обработка результатов измерений

Результаты измерения массовой доли серы в процентах выводятся на дисплей или принтер автоматизированного анализатора.

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных измерений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 2.

Если расхождение между результатами параллельных измерений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

6.4.2.2 Измерение массовой доли серы (при массовой доле от 0,0002 % до 0,0050 %) методом инфракрасной спектроскопии без применения плавня

Подготовка к выполнению измерений

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Градуировку следует проводить по СО состава меди из трех параллельных измерений.

В случае градуировки анализатора предприятием-изготовителем повторная градуировка не требуется. В процессе применения данного анализатора проводят контроль стабильности градуировки в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Навески СО и анализируемого материала пробы должны быть одинаковыми.

Если найденное среднее значение массовой доли серы в СО отличается от аттестованного значения более чем на значение погрешности построения градуировочной характеристики, градуировку повторяют, рассчитав линейный множитель для коррекции градуировки в соответствии с инструкцией по эксплуатации. При повторном превышении значения погрешности построения градуировочной характеристики проведение анализа прекращают до выяснения и устранения причин. Значение погрешности построения градуировочной характеристики устанавливают в лаборатории для конкретного экземпляра средства измерений.

Выполнение измерений

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделами 3 и 4.

Массовую долю серы определяют из двух параллельных измерений.

В тигель помещают навеску анализируемой пробы массой  $(1,000 \pm 0,200)$  г, используя щипцы, ставят на подставку автогрузочного устройства и далее проводят анализ, как указано в прилагаемой к анализатору инструкции.

Обработка результатов измерений

Результаты измерения массовой доли серы в процентах выводятся на дисплей компьютера.

За результат измерений принимают среднearифметическое значение двух параллельных измерений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 3.

Если расхождение между результатами параллельных измерений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

#### 6.4.3 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений — в соответствии с 3.14.

#### 6.4.4 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют в соответствии с 3.15, значения погрешности результатов измерений  $\Delta$  приведены в таблицах 2 и 3.

## 7 Метод определения массовой доли фосфора

### 7.1 Область применения

В настоящем разделе установлено определение массовой доли фосфора в меди в диапазоне от 0,0003 % до 0,06 % фотометрическим методом.

Метод не распространяется на определение массовой доли фосфора в меди по ГОСТ 859 марок М00к и М00б.

### 7.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа массовой доли фосфора, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности  $P = 0,95$  должны соответствовать приведенным в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

В процентах

Диапазон массовой доли фосфора	Погрешность результатов анализа $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0003 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0003	0,0003	0,0004
» 0,0030 » 0,0100 »	0,0006	0,0006	0,0008
» 0,010 » 0,030 »	0,002	0,001	0,003
» 0,030 » 0,060 »	0,004	0,002	0,005

### 7.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- фотометр фотоэлектрический или спектрофотометр со всеми принадлежностями;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 2—50—2, 2—100—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—250 ТС по ГОСТ 25336;
- колбу Кн-1—100—14/23 по ГОСТ 25336;
- воронку Бюхнера по ГОСТ 9147;
- стекло часовое.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные по [21] или другие средней плотности;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 2:1;

- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 1:3, свежеприготовленную;
- аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336, раствор массовой концентрации 2,5 г/дм<sup>3</sup>;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный, раствор массовой концентрации 100 г/дм<sup>3</sup>.
- водорода пероксид по ГОСТ 10929 и разбавленный 1:9;
- калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 0,2 моль/дм<sup>3</sup> (1 н.);
- медь по ГОСТ 859;
- калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, высушенный при температуре от 80 °С до 90 °С в течение 1 ч;
- натрий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 11773, высушенный при температуре от 102 °С до 105 °С в течение 1 ч;
- растворы фосфора известной концентрации;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

#### 7.4 Метод анализа

Метод основан на образовании фосфорно-молибдено-ванадиевой гетерополиокислоты в 1 М растворе азотной кислоты. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны от 400 до 413 нм или от 440 до 453 нм в зависимости от массовой доли фосфора.

#### 7.5 Подготовка к выполнению анализа

7.5.1 При приготовлении раствора ванадиевокислого аммония массовой концентрации 2,5 г/дм<sup>3</sup> навеску 2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в 650 см<sup>3</sup> воды, добавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают.

7.5.2 При приготовлении раствора молибденовокислого аммония массовой концентрации 100 г/дм<sup>3</sup> вначале проводят перекристаллизацию соли следующим образом: навеску соли массой от 100 до 120 г растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при температуре 80 °С и дважды фильтруют горячий раствор через плотный обеззоленный фильтр «синяя лента». К полученному раствору добавляют 250 г этилового спирта, охлаждают и дают отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученные кристаллы молибденовокислого аммония растворяют и снова перекристаллизовывают, кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза этиловым спиртом объемом от 20 до 30 см<sup>3</sup>, после чего их высушивают на воздухе. Перед применением из перекристаллизованной соли готовят раствор следующим образом: навеску 100 г соли растворяют в воде объемом от 700 до 800 см<sup>3</sup> и приливают от 25 до 30 см<sup>3</sup> аммиака. Раствор перемешивают, затем его фильтруют через вату или бумажную массу, доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Используют свежеприготовленным.

7.5.3 Для построения градуировочных графиков готовят растворы фосфора известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации фосфора 0,1 мг/см<sup>3</sup> навеску 0,4580 г двузамещенного фосфорнокислого натрия или 0,4390 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в воде объемом от 50 до 70 см<sup>3</sup>, добавляют 2 см<sup>3</sup> азотной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации фосфора 0,025 мг/см<sup>3</sup> 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Растворы А и Б хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор Б используют свежеприготовленным.

#### 7.5.4 Построение градуировочных графиков

7.5.4.1 При массовой доле фосфора менее 0,001 %

В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> каждая помещают 0; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> раствора Б, что соответствует 0; 10; 25; 50; 75; 100 и 125 мкг фосфора. прибавляют от 3 до 4 см<sup>3</sup> азотной кислоты, приливают 5 см<sup>3</sup> ванадиевокислого аммония, 5 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и доливают водой до метки. После прибавления каждого раствора содержимое колб хорошо перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 400 до 413 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм относительно раствора без добавления фосфора.

7.5.4.2 При массовой доле фосфора от 0,001 % до 0,006 % поступают так же, как в 7.5.4.1, однако количество раствора Б составляет 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см<sup>3</sup>, что соответствует 0; 25; 50; 100; 150; 200; 250 и 300 мкг фосфора.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны от 400 до 413 нм в кюветах толщиной поглощающего свет слоя 20 мм относительно раствора без добавления фосфора.

7.5.4.3 При массовой доле фосфора от 0,005 % до 0,06 %

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая помещают 0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,0 и 13,0 см<sup>3</sup> раствора А, что соответствует 0; 100; 250; 500; 750; 1000; 1200; 1300 мкг фосфора, прибавляют от 6 до 8 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> ванадиевокислого аммония, 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония. После прибавления каждого раствора содержимое колб тщательно перемешивают. После этого раствор в мерной колбе немедленно доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 440 до 453 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм относительно раствора без добавления фосфора.

7.5.4.4 При массовой доле фосфора от 0,01 % до 0,06 % в восьми стаканах вместимостью 250 см<sup>3</sup> каждый взвешивают по 2,0000 г меди (с массовой долей фосфора менее 0,0005 %), прибавляют 0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,0 и 13,0 см<sup>3</sup> раствора А, что соответствует 0; 100; 250; 500; 750; 1000; 1200; 1300 мкг фосфора. Растворы, при необходимости, выпаривают до объема от 1 до 2 см<sup>3</sup>. Затем в стаканы приливают по 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 2:1. Раствор нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения меди. После растворения пробы при слабом кипении удаляют оксиды азота, не снимая часовое стекло. Раствор охлаждают, прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия (до розовой окраски) и оставляют раствор на 5 мин. Затем нагревают до кипения, кипятят в течение 1 мин и охлаждают до температуры от 30 °С до 40 °С. Прибавляют 2 см<sup>3</sup> пероксида водорода, разбавленного 1:9, кипятят в течение 30 с, затем прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора ванадиевокислого аммония и продолжают кипятить в течение 1 мин.

Раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония при непрерывном перемешивании. После этого раствор в мерной колбе немедленно доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 440 до 453 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, содержащий 2 г меди (с массовой долей фосфора менее 0,0005 %) и все реактивы.

7.5.4.5 При массовой доле фосфора от 0,001 % до 0,06 % с использованием смеси кислот в десять стаканов вместимостью 250 см<sup>3</sup> каждый помещают 0; 0,8; 2,0 см<sup>3</sup> раствора Б; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,0; 13,0 см<sup>3</sup> раствора А, что соответствует 0; 20; 50; 100; 250; 500; 750; 1000; 1200; 1300 мкг фосфора, приливают от 18 до 20 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот в соотношении 1:3. Добавляют от 20 до 25 см<sup>3</sup> воды и кипятят в течение 3—4 мин. Растворы охлаждают и помещают в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

К полученному раствору приливают при перемешивании 5 см<sup>3</sup> раствора ванадиевокислого аммония и 5 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония, доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 440 до 453 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, не содержащий фосфора.

По значениям оптических плотностей, найденных в 7.5.4.1—7.5.4.5, и соответствующим им значениям содержания фосфора строят градуировочные графики.

## 7.6 Выполнение анализа

7.6.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — в соответствии с разделами 3 и 4.

### 7.6.2 Определение фосфора при массовой доле его от 0,0003 % до 0,06 %

Навеску меди массой от 2,0 до 5,0 г в зависимости от массовой доли фосфора (таблица 5) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, накрывают часовым стеклом и растворяют в 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 2:1, при нагревании, не допуская кипения (при необходимости кислоту добавляют порциями по 10 см<sup>3</sup>).

Таблица 5

Диапазон массовой доли фосфора, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты (2:1), см <sup>3</sup>	Объем анализируемого раствора, см <sup>3</sup>	Толщина поглощающего слоя, мм	Длина волны, нм
От 0,0003 до 0,001	5,0	30 (2:1)	50	30	400—413
От 0,0005 до 0,006	5,0	30 (2:1)	50	20	400—413
От 0,005 до 0,006	2,0	30 (2:1)	100	30	440—453

Оксиды азота удаляют путем слабого кипячения раствора в замкнутом объеме (не снимая часового стекла). Раствор охлаждают, прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия (до розовой окраски) и оставляют раствор на 5 мин. Затем нагревают до кипения, кипятят в течение 1 мин и охлаждают до температуры от 30 °С до 40 °С. Прибавляют 2 см<sup>3</sup> пероксида водорода, разбавленного 1:9, кипятят в течение 1 мин, прибавляют 5 см<sup>3</sup> (или 10 см<sup>3</sup> при разведении на 100 см<sup>3</sup>) раствора ванадиевокислого аммония и продолжают кипятить в течение 1 мин. Раствор охлаждают и переливают в зависимости от содержания фосфора (таблица 5) в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> или 100 см<sup>3</sup>. При постоянном перемешивании по каплям прибавляют 5 см<sup>3</sup> (10 см<sup>3</sup>) раствора молибденовокислого аммония. После этого раствор сразу доливают водой до метки и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора. Длина волны и толщина поглощающего свет слоя указаны в таблице 5. Раствором сравнения служит раствор, содержащий навеску меди и все реактивы, кроме молибденовокислого аммония.

Одновременно проводят два контрольных опыта, для чего в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 2:1, накрывают часовым стеклом и проводят через ход анализа.

Раствором сравнения для контрольного опыта служит раствор, содержащий от 3 до 4 см<sup>3</sup> (от 6 до 8 см<sup>3</sup>) азотной кислоты, 25 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> (10 см<sup>3</sup>) раствора ванадиевокислого аммония. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> (100 см<sup>3</sup>) и доливают водой до метки.

Среднее значение оптической плотности растворов контрольных опытов вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора. Количество фосфора устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в 7.5.4.1—7.5.4.3.

7.6.3 Определение фосфора при массовой доле его от 0,01 % до 0,06 % допускается проводить следующим образом.

Навеску меди массой 2,0 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и проводят определение по 7.6.2, измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 440 до 453 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, содержащий 2 г меди (с массовой долей фосфора менее 0,0005 %), проведенный через ход анализа. Массу фосфора определяют по градуировочному графику, построенному в присутствии 2,0 г меди (с массовой долей фосфора менее 0,0005 %), как указано в 7.5.4.4.

7.6.4 Определение фосфора при массовой доле его от 0,001 % до 0,06 % допускается проводить с использованием смеси кислот.

Навеску меди массой 2,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают от 18 до 20 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот в соотношении 1:3, нагревают до растворения навески и далее нагрев продолжают до удаления окислов азота, не допуская кипения раствора. Затем добавляют от 20 до 25 см<sup>3</sup> воды и кипятят от 3 до 4 мин. Раствор охлаждают и помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

К полученному раствору приливают при перемешивании 5 см<sup>3</sup> раствора ванадиевокислого аммония и 5 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония, доливают водой до метки и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 440 до 453 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор, не содержащий молибденовокислого аммония.

Одновременно через ход анализа проводят два контрольных опыта. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий молибденовокислого аммония.

Среднее значение оптической плотности растворов контрольных опытов вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

Массу фосфора определяют по градуировочному графику, построенному, как указано в 7.5.4.5.

## 7.7 Обработка результатов анализа

7.7.1 Массовую долю фосфора  $X$ , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m \cdot 10000}, \quad (12)$$

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

$m$  — масса навески меди, г.

7.7.2 За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не

превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 4.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значения предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

#### 7.8 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа — по 3.14.

#### 7.9 Оформление результатов анализа

Результаты анализа оформляют в соответствии с 3.15, значения погрешности результатов анализа  $\Delta$  приведены в таблице 4.

## 8 Методы определения массовой доли железа

### 8.1 Область применения

В настоящем разделе установлены фотометрический (при массовой доле от 0,0005 % до 0,100 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,0008 % до 0,06 %) методы определения массовой доли железа в меди.

### 8.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа массовой доли железа, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности  $P = 0,95$  должны соответствовать приведенным в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

В процентах

Диапазон массовой доли железа	Погрешность результатов анализа $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0003	0,0004	0,0006
» 0,003 » 0,010 »	0,001	0,001	0,002
» 0,010 » 0,030 »	0,002	0,002	0,005
» 0,030 » 0,100 »	0,004	0,004	0,007

### 8.3 Фотометрический метод

#### 8.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- фотометр фотоэлектрический или спектрофотометр со всеми принадлежностями, обеспечивающими проведение измерений при длине волны 425 нм;

- центрифугу со всеми принадлежностями;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 2—25—2, 2—50—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—250 ТС, В-1—400 ТХС по ГОСТ 25336;
- стекло часовое.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:4;
- воду бидистиллированную;
- кислоту азотную особой чистоты по ГОСТ 11125, разбавленную 1:1, или кислоту азотную по ГОСТ 4461 (прокипяченную для удаления окислов азота), разбавленную 1:1;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:19;
- квасцы алюмокалиевые (алюминий-калий сернокислый) по ГОСТ 4329;
- алюминий первичный по ГОСТ 11069, марка А 999 или А 995;
- раствор алюминия;
- окись лантана;



- лантан азотнокислый шестиводный по [22] или лантан хлористый;
- раствор лантана массовой концентрации 1 мг/см<sup>3</sup>;
- кислоту сульфосалициловую по ГОСТ 4478, раствор массовой концентрации 100 г/дм<sup>3</sup>;
- аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор массовой концентрации 200 г/дм<sup>3</sup>;
- железо карбонильное по [19] или другое, содержащее не менее 99,9 % основного вещества;
- железа триоксид, предварительно высушенный при температуре 110 °С;
- растворы железа известной концентрации.

### 8.3.2 Метод анализа

Метод основан на образовании желтого комплексного соединения железа с сульфосалициловой кислотой в аммиачном растворе после отделения железа от меди осаждением его с гидроксидом алюминия или лантана. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 425 нм.

### 8.3.3 Подготовка к выполнению анализа

8.3.3.1 При приготовлении раствора алюминия навеску 1 г алюминия растворяют в объеме от 15 до 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты или навеску 20 г сернокислого алюминия-калия растворяют в воде с прибавлением 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Раствор доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают.

8.3.3.2 При приготовлении раствора лантана массовой концентрации 1 мг/см<sup>3</sup> навеску 1,2 г окиси лантана растворяют в 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, или навеску 2,7 г хлористого лантана или 3,1 г азотнокислого лантана растворяют в воде, прибавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор доливают водой до 1000 см<sup>3</sup>.

8.3.3.3 Для построения градуировочных графиков готовят растворы железа известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации железа 0,1 мг/см<sup>3</sup> навеску 0,1430 г триоксида железа или навеску 0,1000 г железа растворяют в 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. При необходимости железо следует доокислить азотной кислотой, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации железа 0,02 мг/см<sup>3</sup> 20 см<sup>3</sup> раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

8.3.3.4 Построение градуировочного графика

В стаканы помещают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> раствора Б, что соответствует 0; 4; 10; 20; 40; 60; 80 и 100 мкг железа, прибавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 25 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> раствора алюминия или лантана. Отделение железа, растворение гидроксидов соляной кислотой и измерение оптической плотности растворов выполняют, как указано в 8.3.4.2.

По полученным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям железа строят градуировочный график.

### 8.3.4 Выполнение анализа

8.3.4.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — в соответствии с разделами 3 и 4.

8.3.4.2 Определение железа при массовой доле его от 0,0005 % до 0,01 %

Навеску меди массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют в 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Окислы азота удаляют при осторожном кипячении в стакане, прикрытом часовым стеклом. Раствор разбавляют 25 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора алюминия или лантана, затем при постоянном перемешивании раствор аммиака в таком количестве, чтобы вся медь перешла в комплексное соединение (синий раствор). Раствор с осадком нагревают до температуры от 70 °С до 80 °С и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин. После охлаждения гидроксиды отделяют фильтрованием или центрифугированием.

Для центрифугирования содержимое стакана переливают в пробирку центрифуги и центрифугируют в течение 2 мин. Затем раствор над осадком сливают (сифонируют), а осадок в пробирке два раза промывают по 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака, разбавленного 1:19, каждый раз сливая промывной раствор. К осадку в пробирке прибавляют 2 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, и после растворения осадка прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды. Затем при перемешивании прибавляют по каплям раствор аммиака до осаждения гидроксидов. Через 10 мин содержимое пробирки центрифугируют, и раствор над осадком сливают. Осадок в пробирке два раза промывают по 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака, разбавленного 1:19, растворяют в 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор переносят в стакан, в котором проводилось осаждение.

Содержимое стакана после осаждения гидроксидов фильтруют на фильтр «белая лента». Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячим раствором аммиака, разбавленным 1:19. Затем осадок смывают с фильтра струей горячей воды в стакан, в котором проводилось осаждение, прибавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и содержимое стакана нагревают до растворения осадка (раствор должен быть прозрачным). Раствор в стакане охлаждают, прибавляют 25 см<sup>3</sup> воды и переосаждают гидроксиды раствором аммиака.

Осадок гидроксидов фильтруют на тот же фильтр и промывают на фильтре 5—6 раз горячим раствором аммиака, разбавленным 1:19. Затем осадок с фильтра смывают струей горячей воды в стакан, в котором проводили осаждение. Осадок гидроксидов на фильтре растворяют в объеме от 5 до 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и собирают раствор в стакан, в котором осаждали гидроксиды. Фильтр промывают 2—3 раза малыми порциями горячей воды, присоединяя промывные воды к основному раствору в стакане.

Раствор выпаривают до объема от 2 до 3 см<sup>3</sup> и, после охлаждения, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Стакан обмывают раствором хлористого аммония 2 раза по 5 см<sup>3</sup>. К раствору в мерной колбе прибавляют 2,5 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора аммиака и доливают водой до метки. Оптическую плотность раствора измеряют не позже, чем через 30 мин при длине волны 425 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит вода.

Одновременно проводят два контрольных опыта со всеми применяемыми реактивами.

Среднее значение оптической плотности растворов контрольных опытов вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

Массу железа в растворе устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в 8.3.3.4.

#### 8.3.4.3 Определение железа при массовой доле его от 0,01 % до 0,1 %

Растворение и отделение железа выполняют таким же образом, как описано в 8.3.4.2. К солянокислому раствору, полученному после растворения гидроксидов, прибавляют 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают; 5 см<sup>3</sup> этого раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого аммония, 2,5 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают, прибавляют 5 см<sup>3</sup> аммиака, доливают водой до метки и перемешивают. Далее поступают так же, как указано в 8.3.4.2.

### 8.4 Атомно-абсорбционный метод

#### 8.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения на железо;
- компрессор воздушный;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 2—25—2, 2—100—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—100—14/23 ТХС, Кн-2—250—19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—250 ТХС по ГОСТ 25336.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- ацетилен по ГОСТ 5457;
- воду бидистиллированную;
- кислоту азотную особой чистоты по ГОСТ 11125, разбавленную 1:1, или кислоту азотную по ГОСТ 4461 (прокипяченную для удаления окислов азота), разбавленную 1:1;
- медь, СО для спектрального анализа, содержащий  $6,8 \cdot 10^{-4}$  % железа, или электролитную медь с установленной массовой долей железа;
- железо карбонильное по [19] или другое, содержащее не менее 99,9 % основного вещества;
- растворы железа известной концентрации.

#### 8.4.2 Метод анализа

Атомно-абсорбционный метод основан на растворении пробы в азотной кислоте и последующем измерении при длине волны 248,3 нм поглощения резонансного излучения атомами железа при введении солянокислого или азотнокислого раствора в пламя ацетилен-воздух.

При массовой доле железа до 0,002 % его отделяют от основного количества меди соосаждением на гидроксиде лантана.

### 8.4.3 Подготовка к выполнению анализа

#### 8.4.3.1 Приготовление растворов железа известной концентрации

При приготовлении раствора А массовой концентрации железа 0,1 мг/см<sup>3</sup> навеску 0,1000 г железа растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации железа 0,01 мг/см<sup>3</sup> 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

#### 8.4.3.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая помещают 1,0 г СО меди, приливают 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. После растворения меди в мерные колбы помещают 0; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20 и 50 см<sup>3</sup> раствора Б, доливают водой до метки и перемешивают.

Полученные растворы содержат С, С+5, С+10, С+20, С+50, С+100, С+200, С+500 мкг железа, где С — содержание железа (мкг) в СО меди, взятом в качестве фонового для построения градуировочного графика.

Измеряют абсорбцию приготовленных растворов, как указано в 8.4.4.2.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им концентрациям железа строят градуировочный график.

При построении графика значение сигнала фонового раствора необходимо вычесть из значения сигнала каждого раствора известной концентрации и провести график из начала координат.

### 8.4.4 Выполнение анализа

8.4.4.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализов — в соответствии с разделами 3 и 4.

8.4.4.2 При массовой доле железа от 0,002 % до 0,06 % навеску меди массой 1,0000 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор меди распыляют в пламя и измеряют абсорбцию при длине волны 248,3 нм.

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

Массу железа в растворе определяют по градуировочному графику.

Допускается для определения массовой доли железа использовать метод добавок.

8.4.4.3 При массовой доле железа от 0,0008 % до 0,002 % навеску меди массой 1,0000 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в объеме от 10 до 15 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и далее анализ проводят по 8.3.4.2.

Раствор после отделения меди выпаривают до объема от 6 до 8 см<sup>3</sup>, охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Измеряют абсорбцию при длине волны 248,3 нм, вводя анализируемый раствор в пламя ацетилен-воздух.

Массу железа в растворе определяют по градуировочному графику.

Допускается определение в анализируемом растворе цинка (от 0,0005 % до 0,006 %), олова (от 0,005 % до 0,06 %), никеля (от 0,1 % до 0,5 %) (при анализе без отделения меди аммиаком).

### 8.5 Обработка результатов анализа

8.5.1 Массовую долю железа X, %, при использовании фотометрического метода определения железа вычисляют по формулам:

- при массовой доле железа от 0,0005 % до 0,01 %

$$X = \frac{m_1}{m \cdot 10000} ; \quad (13)$$

- при массовой доле железа от 0,01 % до 0,1 %

$$X = \frac{m_1 \cdot V}{V_1 \cdot m \cdot 10000} , \quad (14)$$

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

$V$  — объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем аликвотной части анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески меди, г.

8.5.2 Массовую долю железа  $X$ , %, при использовании атомно-абсорбционного метода определения массовой доли железа вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 10000, \quad (15)$$

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

$m$  — масса навески меди, г.

8.5.3 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 6.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

#### 8.6 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа — по 3.14.

#### 8.7 Оформление результатов анализа

Результаты анализа оформляют в соответствии с 3.15, значения погрешности результатов анализа  $\Delta$  приведены в таблице 6.

## 9 Метод определения массовой доли цинка

### 9.1 Область применения

Настоящий раздел устанавливает определение массовой доли цинка в меди в диапазоне от 0,0005 % до 0,006 % атомно-абсорбционным методом.

Метод не распространяется на определение массовой доли цинка в меди по ГОСТ 859 марок М00к и М00б.

### 9.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа массовой доли цинка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности  $P = 0,95$  должны соответствовать приведенным в таблице 7.

Т а б л и ц а 7

В процентах

Диапазон массовой доли цинка	Погрешность результатов анализа $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0003	0,0004	0,0005
» 0,0030 » 0,0060 »	0,0005	0,0006	0,0007

### 9.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения на цинк;
- компрессор воздушный;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 2—100—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—250 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-2—250—19/26 ТХС по ГОСТ 25336.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- ацетилен по ГОСТ 5457;
- воду бидистиллированную;
- кислоту азотную особой чистоты по ГОСТ 11125, разбавленную 1:1, или кислоту азотную по ГОСТ 4461 (прокипяченную до удаления окислов азота);

- медь по ГОСТ 859;
- цинк по ГОСТ 3640;
- растворы цинка известной концентрации.

#### 9.4 Метод анализа

Метод основан на растворении пробы в азотной кислоте и измерении при длине волны 213 нм поглощения резонансного излучения атомами цинка, образующимися в результате атомизации при введении раствора пробы в пламя ацетилен-воздух.

#### 9.5 Подготовка к выполнению анализа

9.5.1 Для построения градуировочных графиков готовят растворы цинка известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации цинка 0,1 мг/см<sup>3</sup> навеску 0,100 г цинка растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации цинка 0,01 мг/см<sup>3</sup> 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

#### 9.5.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; и 6,0 см<sup>3</sup> раствора Б, что соответствует 0; 5; 10; 20; 40; 60 мкг цинка. Во все колбы прибавляют по 2 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют абсорбцию приготовленных растворов, как указано в 9.6.2.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им значениям содержания цинка строят градуировочный график. При построении графика значения сигнала фонового раствора вычитают из значения сигнала раствора известной концентрации и проводят график из начала координат.

#### 9.6 Выполнение анализа

9.6.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении анализа — в соответствии с разделами 3 и 4.

9.6.2 Навеску меди массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор меди распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию при длине волны 213,8 нм.

Допускается определение в анализируемом растворе никеля (от 0,1 % до 0,5 %), свинца (от 0,005 % до 0,06 %), кобальта (от 0,005 % до 0,2 %), железа (от 0,01 % до 0,08 %).

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

Массу цинка в растворе определяют по градуировочному графику.

Допускается для определения массовой доли цинка использовать метод добавок.

#### 9.7 Обработка результатов анализа

9.7.1 Массовую долю цинка  $X$ , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 10000, \quad (16)$$

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

$m$  — масса навески меди, г.

9.7.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) предела повторяемости  $r$ , приведенных в таблице 7.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в стандарте [2] (подпункт 5.2.2.1).

#### 9.8 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа — по 3.14.

#### 9.9 Оформление результатов анализа

Результаты анализа оформляют в соответствии с 3.15, значения погрешности результатов анализа  $\Delta$  приведены в таблице 7.

## 10 Методы определения массовой доли никеля

### 10.1 Область применения

В настоящем разделе установлены фотометрический (при массовой доле от 0,0005 % до 0,5 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,0005 % до 0,4 %) методы определения массовой доли никеля в меди.

### 10.2 Требования к погрешности анализа

Погрешность результатов анализа массовой доли никеля, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности  $P = 0,95$  должны соответствовать приведенным в таблице 8.

Таблица 8

В процентах

Диапазон массовой доли никеля	Погрешность результатов анализа $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r$ ( $n=2$ )	воспроизводимости $R$
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0004	0,0004	0,0005
» 0,003 » 0,010 »	0,001	0,001	0,002
» 0,010 » 0,030 »	0,002	0,002	0,003
» 0,030 » 0,100 »	0,004	0,004	0,006
» 0,10 » 0,30 »	0,01	0,01	0,02
» 0,30 » 0,50 »	0,04	0,04	0,06

### 10.3 Фотометрический метод

#### 10.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства:

- фотометр фотоэлектрический или спектрофотометр, обеспечивающий проведение измерений в области длин волн от 400 до 450 нм;

- рН-метр со всеми принадлежностями;

- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;

- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;

- колбы мерные 2—25—2, 2—50—2, 2—100—1, 2—1000—2 по ГОСТ 1770;

- стаканы В-1—50 ТХС, В-1—100 ТХС, В-1—250 ТС, В-1—400 ТХС по ГОСТ 25336;

- воронку ВД-1—100 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении анализа применяют следующие материалы, растворы:

- кислоту соляную по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup> и разбавленную 1:3;

- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1;

- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1 и 3:2;

- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1;

- бром по ГОСТ 4109, насыщенный водный раствор (бромная вода);

- диметилглиоксим по ГОСТ 5828, спиртовой свежеприготовленный раствор массовой концентрации 5 г/дм<sup>3</sup> и раствор массовой концентрации 10 г/дм<sup>3</sup> в растворе гидроксида натрия массовой концентрации 80 г/дм<sup>3</sup>;

- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, растворы массовой концентрации 80, 100 и 400 г/дм<sup>3</sup>;

- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, раствор массовой концентрации 500 г/дм<sup>3</sup> и раствор массовой концентрации 10 г/дм<sup>3</sup> в растворе гидроксида натрия массовой концентрации 400 г/дм<sup>3</sup>;

- натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068, раствор массовой концентрации 500 г/дм<sup>3</sup>;

- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199;

- ацетатный буферный раствор с рН 6,5±0,3;

- тартратный буферный раствор с рН 6,5±0,3;

- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300;