

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения меди

Tin bronze. Methods for the determination
of copper

ГОСТ
1953.1—79*

[СТ СЭВ 1527—79]

Взамен
ГОСТ 1953.1—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10 октября 1979 г. № 3899 срок действия установлен

с 01.01.81

до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрические электролитические методы определения меди.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1527—79.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ОЛОВА И СВИНЦА

2.1. Сущность метода

Метод основан на выделении меди электролизом после предварительного отделения олова в виде метаоловянной кислоты и свинца в виде серноокислого и взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и последующем определении остаточной меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектроскопии или фотометрическим методом с применением куприона.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

* Переиздание, июнь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным в феврале 1983 г.; Пост. № 896 от 22.02.83 (ИУС 6—83)

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы
Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563—75.

Спектрометр атомно-абсорбционный.

Лампа с полым медным катодом.

Шкаф сушильный.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69.

Лимоннокислый аммоний, раствор, готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор, готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С.

После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1 и 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:4 и 1:100.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207—75, раствор 300 г/дм³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 300 г/дм³.

Медь по ГОСТ 859—78, марки М0.

Стандартный раствор меди; готовят следующим образом: 0,1 г меди растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г меди.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

2.3. Проведение анализа

Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения сплава часовое стекло снимают, ополаскивают его водой и упаривают раствор до 5—10 см³. К остатку добавляют 50 см³ горячей воды, 10 см³ раствора азотнокислого аммония и выдерживают в теплом месте в течение 1 ч.

Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают на плотный фильтр с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 см³. Фильтр с осадком промывают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:100, до полного удаления меди (проба с железистосинеродистым калием).

Выделенный осадок метаоловянной кислоты используют при гравиметрическом методе определения олова по ГОСТ 1953.3—79.

Фильтрат упаривают до 150 см³, добавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4. В раствор погружают платиновые электроды (катод предварительно взвешивают) и проводят электролиз при силе тока 1,5—2 А и перемешивании раствора. стакан с электролитом должен быть накрыт двумя половинками часового стекла или специальным органическим стеклом с прорезями для электродов.

После обесцвечивания раствора стенки стакана, покрывные стекла и выступающие части электродов ополаскивают водой (15—20 см³) и продолжают электролиз еще 10—15 мин при силе тока 0,5 А.

Если на свежепогруженной части катода не выделяется осадок, электролиз считают законченным. В противном случае электролиз продолжают 10—15 мин и вновь контролируют полноту выделения меди.

По окончании электролиза, не выключая тока, вынимают электроды из электролита, ополаскивают электроды и покрывные стекла водой, собирая промывные воды в стакан с электролитом. Затем катод погружают в стакан с этиловым спиртом и высушивают при 105 °С до постоянной массы.

При анализе оловянно-свинцовистых бронз в фильтрат после отделения олова добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. К остатку после охлаждения добавляют 50 см³ воды. Нагревают до растворения солей, охлаждают и оставляют на 2 ч. Выделенный осадок сернокислого свинца отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:100. Осадок отбрасывают. К фильтрату добавляют 10 мл прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют воду до 150 см³ и проводят электролиз, как указано выше.

2.4. Определение остаточной меди в электролите

Электролит после отделения меди выпаривают до объема 40 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.4.1. *Определение остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии*

2.4.1.1. Измеряют атомную абсорбцию меди в пламени ацетилен-воздух при длине волны 324,7 нм параллельно с растворами для построения градуировочного графика.

2.4.1.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной, разбавленной 1:1, и

серной, разбавленной 1:1, кислот, доливают до метки водой и измеряют атомную абсорбцию меди, как указано в п. 2.4.1.1. По полученным данным строят градуировочный график.

2.4.2. *Определение остаточной меди фотометрическим методом с купризоном*

2.4.2.1. Аликвотную часть раствора — 50 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и раствор аммиака, разбавленного 1:4, до образования слабощелочной реакции, затем добавляют 2 см³ раствора аммиака, разбавленного 1:4, 10 см³ раствора купризона, немедленно доливают до метки водой и перемешивают. рН полученного раствора должен быть 8,5—9,0. Через 5 мин, но не позднее 30 мин, измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с оранжевым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или на спектрофотометре при длине волны 600 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

2.4.2.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ стандартного раствора меди. Во все колбы добавляют по 5 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 10 см³ раствора лимоннокислого аммония и далее проводят анализ, как указано в п. 2.4.2.1. По полученным данным строят градуировочный график.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий меди.

2.1—2.4.2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

3.1. Сущность метода

Метод основан на маскировании олова в виде растворимого фторидного комплекса, выделении меди электролизом, взвешивании выделившегося на катоде осадка меди и определении остаточного содержания меди в электролите методом атомно-абсорбционной спектроскопии или фотометрическим методом с применением купризона. Этот метод проще изложенного в разд. 2, но с его применением исключается возможность последующего определения олова, никеля и железа.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка электролизная.

Электроды платиновые по ГОСТ 6563—75.

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для меди.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, раствор 50 г/дм³.

Кислота сульфаминовая, насыщенный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1 и 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:99.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Смесь кислот для растворения I; готовят следующим образом: к 600 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 40 см³ фтористоводородной кислоты, 15 г борной кислоты и доливают водой до 1000 см³. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кислота лимонная по ГОСТ 10484—78.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Смесь для растворения II; готовят следующим образом: 9 частей бромистоводородной кислоты смешивают с одной частью брома.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:4.

Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74, раствор 10 г/дм³.

Мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор 10 г/дм³.

Лимоннокислый аммоний, раствор; готовят следующим образом: 150 г лимонной кислоты растворяют в 400 см³ воды, добавляют при перемешивании: 100 см³ концентрированного раствора аммиака, охлаждают, добавляют еще 100 см³ аммиака, охлаждают и доливают водой до 1000 см³.

Бис-циклогексанон-оксалил-дигидразон (купризон), раствор; готовят следующим образом: 2,5 г купризона растворяют при перемешивании в 900 см³ воды при температуре 60—70 °С. После охлаждения раствор фильтруют в темный стеклянный сосуд, доливают водой до объема 1000 см³. Раствор годен 10 сут.

Медь по ГОСТ 859—78 с массовой долей меди не менее 99,9%.

Стандартные растворы меди.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,5 г меди растворяют в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, удаляют окислы азота кипячением, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г меди.

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

1 см³ раствора В содержит 0,0001 г меди.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³, добавляют 6—8 капель (0,4—0,5 см³) фтористоводородной кислоты, 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают крышкой из фторопласта

и растворяют сначала без нагревания, а затем при нагревании. Стенки стакана и крышку ополаскивают водой, добавляют 2 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

Электролит после отделения меди помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, в которую предварительно вносят 10 см³ раствора борной кислоты, доливают до метки водой, перемешивают и используют для определения остаточной меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии или фотометрическим методом с применением купризона как указано в п. 2.4.

3.1—3.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. При массовой доле сурьмы менее 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 25 см³ смеси для растворения I и растворяют при осторожном нагревании, выдерживают раствор 1 ч при 90 °С, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 50 см³ воды, аммиак до появления осадка, азотной кислоты, разбавленной 1:1, до растворения осадка и сверх того 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, разбавляют водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.3. При массовой доле сурьмы свыше 0,05 % навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и растворяют в 15 см³ смеси для растворения II при осторожном нагревании. После растворения раствор выпаривают досуха, затем еще два раза добавляют 15 см³ смеси для растворения II и раствор каждый раз выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 см³ азотной кислоты и раствор выпаривают до сиропообразного состояния. Затем добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и снова упаривают до появления белого дыма серной кислоты.

К охлажденному остатку добавляют 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и в случае появления осадка, отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:99. Осадок отбрасывают, к фильтрату добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ раствора сульфаминовой кислоты, воды до объема 100—150 см³ и проводят электролиз, как указано в п. 2.3.

3.3.2, 3.3.3. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения оставшейся в электролите меди методом атомно-абсорбционной спектрометрии, вычисляют по формуле

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

где V — объем раствора электролита, см³;
 m_1 — масса катода, г;
 m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
 C — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/см³;
 m — масса навески, г.

4.2. Массовую долю меди (X) в процентах, в случае определения, оставшейся в электролите меди фотометрическим методом, вычисляют по формуле

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

где V — объем раствора электролита, см³;
 V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;
 m_1 — масса катода, г;
 m_2 — масса катода с выделившейся медью, г;
 m_3 — масса меди, найденная по градуировочному графику, г;
 m — масса навески, г.

4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице:

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 50 до 80	0,15
Свыше 80	0,20

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

Изменение № 2 ГОСТ 1953.1—79 Бронзы оловянные. Методы определения меди
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 16.08.90 № 2414

Дата введения 01.03.91

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «в оловянных бронзах по ГОСТ 5017—74, ГОСТ 614—73 и ГОСТ 613—79».

Пункт 1.1. Заменить слова: «по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях» на «по ГОСТ 25086—87 с дополнением: за результаты анализа принимают среднее арифметическое результатов трех (двух) параллельных определений».

Пункт 2.2. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 2.3. Четвертый абзац дополнить словами: «При анализе бронзы, содержащей свинец от 1 до 4 %, добавляют 7 см³ серной кислоты (1:4) через 30 мин после начала электролиза. Выделившийся осадок двуокиси свинца на аноде используют при гравиметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2—79»;

седьмой абзац дополнить словами: «Одна порция спирта (200 см³) может быть использована для промывки не более 20 электродов»;

восьмой абзац после слов «Осадок отбрасывают» дополнить словами: «или».

(Продолжение см с. 52)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1953.1—79)

используют при титриметрическом методе определения свинца по ГОСТ 1953.2—79».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции: «4.3. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости, при $n=3$), указанных в таблице.

Массовая доля меди, %	d , %	D , %
От 50,0 до 80,0 включ.	0,15	0,2
Св. 80,0	0,20	0,3

Раздел 4 дополнить пунктами — 4.4, 4.5: «4.4. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

4.5. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315—78, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

(ИУС № 11 1990 г.)