

ГОСТ 13938.9—78

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

Издание официальное

БЗ 4—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Методы определения серебра

Copper.
Methods for determination of silverГОСТ
13938.9—78

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

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

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

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

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

2.1 Сущность метода

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

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

2.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 1 н. раствор.

Аммоний азотнокислый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:5.

Бромпирогалловый красный (БПК); 0,0002 М раствор: 0,115 г БПК растворяют в 1 дм³ воды.

Ортофенантролин, 0,02 М раствор: 3,96 г растворяют в 1 дм³ воды.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 200 г/дм³.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,1 М раствор: 37,22 г соли растворяют в 1 дм³ воды.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор 2,5 г/дм³; свежеприготовленный.

Калий бромистый по ГОСТ 4160, раствор 5 г/дм³.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 5644.

Таллий сернокислый (I), раствор 10 г/дм³.

Бумага индикаторная, универсальная.

Раствор для промывания; готовят следующим образом: 20 см³ раствора бромистого калия и 50 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают и доливают водой до 400 см³.

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

Серебро азотнокислосое по ГОСТ 1277.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1574 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 50 мкг серебра.

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

1 см³ раствора содержит 5 мкг серебра.

Все растворы серебра необходимо хранить в темном месте.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. После окончания бурной реакции раствор нагревают до полного растворения меди. Раствор охлаждают, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если раствор окрашен в желтый цвет (органика), к содержимому в колбе добавляют азотнокислый аммоний (на кончике шпателя) и нагревают до обесцвечивания раствора. Содержимое колбы охлаждают, стенки колбы обмывают 5—7 см³ воды и нагревание продолжают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют два раза. Объем остатка серной кислоты должен быть около 2 см³. Содержимое колбы охлаждают, прибавляют 10 см³ воды и нагревают до кипения. Раствор охлаждают, нерастворимый осадок фильтруют на фильтр средней плотности, помещают фильтрат в стакан вместимостью 50 см³, фильтр промывают водой, небольшими порциями. Объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 20 см³.

К раствору приливают 5 см³ раствора сернокислого таллия и при перемешивании — 5 см³ раствора бромистого калия. Содержимое стакана в течение 30 мин периодически перемешивают, а затем оставляют на 3 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают шесть раз промывной жидкостью порциями по 5 см³. Осадок смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, добавляют 2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления паров серной кислоты; добавляют 1—2 капли азотной кислоты (для разрушения бромидов и удаления брома) и продолжают нагревать до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки 5—7 см³ воды и раствор упаривают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют дважды, а затем раствор упаривают до небольшого объема (до 1—2 капель серной кислоты). Содержимое стакана охлаждают, прибавляют 10 см³ воды, 0,1 г сернистокислого натрия и кипятят 1 мин. Раствор охлаждают, добавляют 2 см³ раствора трилона Б, раствор аммиака, разбавленный 1:5, величина рН раствора должна быть 4 (рН раствора проверяют по индикаторной бумаге). Затем добавляют 2 см³ раствора уксуснокислого аммония (величина рН раствора при этом должна быть около 6), 2 см³ раствора фенантролина, 1 см³ раствора желатина, 2 см³ раствора бромпирогаллового красного. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 635 нм в кювете с оптимальной толщиной слоя.

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

2.3.2. Построение градуировочного графика

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг серебра, прибавляют 2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и проводят все операции, как указано в п. 2.3, включая стадию осаждения после стадии осаждения.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

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

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

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

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Пропан-бутан по ГОСТ 20448.

Компрессор воздушный.

Вода бидистиллированная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и раствор 0,1 моль/дм³.

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

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520, раствор 25 г/дм³ в растворе азотной кислоты 0,1 моль/дм³.

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

Раствор меди 100 г/дм³: 10,0 г стандартного образца № 308 или № 309 растворяют при нагревании в 70 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают для удаления основной массы кислоты. Затем прибавляют 10 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см³ соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

10 см³ раствора меди содержит: 25,5 мкг серебра при использовании стандартного образца меди № 308 и 18,6 мкг серебра при использовании стандартного образца № 309.

Серебро по ГОСТ 6836.

Растворы серебра стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 5 см³ азотной кислоты особой чистоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 0,1 г серебра растворяют в 25 см³ раствора азотной кислоты (2:1), добавляют 5 см³ раствора нитрата ртути и нагревают до удаления оксидов азота. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг серебра.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более 5 ч.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 5 см³ раствора нитрата ртути и 10 см³ раствора азотной кислоты (1:1), разбавляют до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,01 мг серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску меди массой 1,0 г растворяют при нагревании в 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают до влажных солей. Затем прибавляют 10 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют 16 см³ соляной кислоты. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки и перемешивают. Полученный раствор меди распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию в пламени при длине волны 328,1 нм.

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

Массу серебра в растворе устанавливают по градуировочному графику.

Допускается для определения массовой доли серебра использовать метод добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.3.1а. Навеску меди массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см³ раствора нитрата ртути. Нагревают до растворения навески. Раствор затем охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

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

Допускается одновременное определение в анализируемом растворе цинка (от 0,0005 до 0,006 %), никеля (от 0,1 до 0,5 %), свинца (от 0,005 до 0,06 %) и железа (от 0,01 до 0,06 %).

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 0; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора серебра Б, по 10 см³ азотнокислой меди, по 16 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Допускается приготовление растворов следующим образом. В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и по 2 см³ раствора нитрата ртути. Затем в колбы приливают последовательно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, разбавляют водой до метки и перемешивают.

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

Далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.

Приготовленные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

m — масса навески меди, г.

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

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

(Измененная редакция, Изм. № 3).

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

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Г.П. Гиганов, Е.М. Федяева, А.А. Бляхман, Е.Д. Шувалова, А.Н. Савельева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 24.01.78 № 155

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13938.9—68

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

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

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

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

Редактор *Л.И. Назимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

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

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