

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

методы определения меди

ГОСТ 15934.1-91

Издание официальное

63 8-91

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Методы определения меди

ГОСТ 15934.1—91

Copper concentrates.

Methods for determination of copper content

OKCTY 1709

Дата введения

01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает литриметрические методы определения меди при массовой доле ее от 10 до 42 % и атомиоабсорбщионный метод определения меди при массовый доле ее от 5 до 20%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

- Общие требования к методам авализа по ГОСТ 27329; требования безопасности — по ГОСТ 2616.).
- За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параплельных определений, рассчитанных до третьего десятичного знака и округленных до второго десятичного знака.
- 1.3. Контроль правильности результатов апализа осуществляют по стандартным образцам состава медных концентратов или методом добавок. Результаты анализа признаются правильными, если воспроизведенная массовая доля данного компонента в стондартном образце отличается от аттестованной харак-теристики и более чем на 0,71 D или на 0,71 V $D_1^2 + D_2^2$, где D_1 и $D_2 1$ допускаемые расхождения результатов анализа для пробы и пробы с добавкой соответственно.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1. Иодометрический метод

2.1.1. Сущность метода

Метод йодометрического титрования основан на реакции восстановления меди (II) йодидом калия до меди (I); при этом вы-

Издание официальное

С Издательство стандартов, 1992 Настоящий стандарт не может быть полностью или частично соспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР деливинной элементный йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Медь предварительно отделяют от меналощих титрованию элементов осаждением в виде сульфида меди, который затем прокаливают до оксида и растворяют в вислотах, или титрование проводят в присутствии мещающих элементов, маскируя их комплексообразователями.

Значения показателя точности (Д,) приведены в забт. 1,

Тобанца 1

Миссевая дола меди, %				ADAR SE	ън. %	Повазатель зочности 4 г. %	
O1	10	до	13	включ		±0.11	
Cs.				3		→ 0.15	
2	16	8	20	*		018	
36	20	79-	25	36		±.0.21	
20	25		40	72		.+ 0.24	
8	40					+0.34	

2.1.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Вссы лабораторные аналитические 2-го класса точности любого типа по ГОСТ 24104.

рН-метр.

Электропечь муфельная любого типа с терморегулятором.

Шкаф сушильный лабораторный,

Термометр точный III № 4 по ГОСТ 13646.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

Посуда лабораторная стеклянная (стаканы, конические колбы, воронки для фильтрования) по ГОСТ 25336.

Бюретки 1—2—50, 1—2—25 по ГОСТ 20292. Пипетка 6—2—5 по ГОСТ 20292.

Колбы мерные 2 -100-2, 2-200-2, 2-350 - 2, 2-1000-2 no ΓΟCT 1770.

Фильтры обеззоленные бумажные плотные, средней плотности и фильтры бумажные неплотные (из фильтровальной бумаги).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленияя 1 1, 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разблаяленная 1:1, 1:3, 2:98.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Смесь кислот серной и азотной: смешивают 30 см2 серной кислоты и 500 см³ предварительно прокипяченной азотной кислоты. Применяют свеженриготовленной.

Кислога уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1:3.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Аммнак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Метиловый оранжевый, индикатор; раствор 1 г/дм3.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300. Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 100 г/дм³.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Иод по ГОСТ 4159, раствор 0,08-1 моль/дм3:

навеску йолистого калия массой 35 г растворяют в 250—300 см³ воды и в полученный раствор помещают навеску йода массой 12,7 г. Перемешнвают до полного растворения йода. Если замечены нерастворившисся частички йода, то добавляют еще 2—3 г йодистого калия. После полного растворения йода объем доводят водой до 1000 см³. Хранят в склянке из темного стекла.

Аммоний фтористый кислый по ГОСТ 9546, раствор 200 г/дм³. Калий йодистый по ГОСТ 4232 и раствор 100 г/дм⁴. Хрэнят в склянке из темного стекла,

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор 5 г/дм³, навеску крахмала массой 0,5 г размещивают в 10 см³ воды до получения однородной кашицы, смесь медленно сливают при перемешивания в 90 см³ кипящей воды и кипятят в течение 2—3 мин. Раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают фильтр три раза горячей водой. Применяют раствор свежеприготовленным.

Медь марки не ниже МО по ГОСТ 859.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, растворы 200 г/дм³, 0,05 и 0,1 моль/дм³. Для приготовления раствора 0,05 моль/дм³ навеску соли массой 12,4 г или аналогичный стандарт-титр помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 0,03 г углекислого натрия и доливают до метки прокипяченной и охлажденной водой. Аналогично готовят раствор 0,1 моль/дм³.

2 1.3, Подготовка к анализу

2.1.3.1. Массовую концентрацию раствора тносульфага натрия устанавливают через 6—7 сут по металлической меди следующим образом: стружку металлической меди помещают в теплый раствор уксусной кислоты, затем промывают водой, этиловым спиртом и высушивают на воздухе. Отбирают три навески меди массой по 0,100—0,200 г и помещают их в стакавы вместимостью 250 см³. Приливают 10 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают стакан стеклом и нагревают до растворения навески. Стекло снимают, обмывают его над стаканом водой и упаривают раствор до объема 2—3 см³. Добавляют 5 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают досуха. Приливают 40 см³ воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Добавляют 3 г йолида калия и титруют выделивнийся йод раствором тиосульфата натряя до бледио-желтой окраски. Приливают 3—5 см³ крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

 2.1.3.2. Массовую концентрацию раствора тносульфата (T), выраженную в граммах меди в 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V}$$
, (1)

где т -- масса навески меди, г;

 V — объем раствора тиосульфата патрия, израсходованный на титрование, см³.

2.1.4. Проведение анализа

2.1.4.1. Если определение проводят с отделением мсди, то навеску медвого концентрата массой 0,500 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см³, смачивают водой, добавляют 0,2—0,5 г фтористого аммония, вриливают 10 см³ азотной кислоты, накрывают стеклом (крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения бурной реякции выделения оксидов азота. Затем нагревают в гечение 3—5 мин, добавляют 5—10 см³ соляной кислоты и упаривают до влажных солей.

При содержании в медном концентрате мышьяка и сурьмы более 0,10% проводят их отгонку. Для этого к остатку добавляют 3—5 см³ соляной кислоты, нагревают и выпаривают досуха. Снова добавляют 3—5 см³ бромистоводородной кислоты и выпариванае повторяют. К сухому остатку приливают 2—3 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха; эту операцию повторяют еще один раз. После этого приливают 10 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления обильных паров серной кислоты.

В случае, если осадов оказывается темным (присутствие углерода), добавляют 0,5—1 г азотновислого аммония (или по каплям азотную кислоту) и выдерживают при температуре 200—220°С в течение 20-—25 мии. Охлаждают, приливают 10 см³ воды, выпаривают раствор до сухих солей. Прокаливают при температуре 200—220°С в течение 10—15 мин, добавляют 5—10 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до паров серной кислоты.

К охлажденному сстатку приливают 30 -- 40 см³ воды, нагревают до растворения растворимых сульфатов и фильтруют раствор через фильтр средней плогности, собирая фильтря: в коническую кслбу вместимостью 500 см³. Фильтр промывают горячей серной кислотой (2:98) до отрицательной реакции промывных вод на трехвалентное железо с раствором роданистого аммония и отбрасывают.

В присутствии значительных количеств свинца (более 0,2%) сернокислый остаток обрабатывают следующим образом: к охлажденному остатку приливают 80—90 см³ воды, нагревают и кипятит в течение 10—20 мин. Затем раствор с осадком охлаждают в проточной воде в течение 1 ч или оставляют до следующего дня. Оса-

док серновислого свинца фильтруют на плотный фильтр, в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, промывают 2—3 раза холодной серной кислотой (2:98) и затем 7—8 раз водой. Фильтр с осадком отбрасывают (или сохраняют для опре-

деления свинца).

Фильтрат, полученный после фильтрования нерастворимого остатка или сернокислого свинца, доводят водой до объема 200—250 см³ и нагревают раствор до кипения. Добавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании горячий раствор тносульфата натрия (200 г/дм³) до обесцвечивания раствора и затем еще 10—20 см³. Раствор кипяття до коагуляции осадка, затем быстро фильтруют через неплотный фильтр, который промывают 10—12 раз горячей водой. Стенки колбы протирают куском фильтровальной бумаги и помещают его на фильтр с осадком. Фильтрат отбрасывают (или сохраняют для определения цинка).

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, на дво которого положен небольшой кусок фильтровальной бумаги, ьысушивают, сжигают и прокаливают в муфельной печи при температуре 450—550°C в течение 20—39 мин. После этого тигель эмин-

мают вз печи и охлаждают.

Приливают в гигель 3—5 см³ азотной кислоты (1:1) и нагревают. После растворения осадка раствор сливают небольшим количеством воды в стакан вместимостью 100 см³ и выпаривают до спропообразного состояния, не пересущивая. Приливают 20 см³ гзотной кислоты (1:100), растворяют соли при слабом нагревании и охлаждают.

Прокаленный осадок можно растворить следующим обрагода: в тигель с осадком приливают 3—5 см³ азотной кислоты (1:11, нагревают до растворения осадка и переносят раствор в статав вместимостью 100 см³. Добавляют 2 см³ серчой кислоти (1:1) и выпаривают почти досуха. Остаток охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты, После охлаждения добавляют 20 см³ воды.

В раствор, полученный тем или иным слособом, добавляют 0,2 г фтористого натрия, 2—3 г йодистого калия и титруют 0,1 или 0,05 моль/дм³ раствором тносульфата натрия до перехода окраски в соломенно-желтую. Приливают 2—3 см³ крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

2.1.4.2. Если определение проводят без выделения меди, то навеску медного концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 25—30 см³ смеси кислот серной и азотной, нагревают и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, добавлиют 10—20 см³ воды, кипятят до растворения солей, охлаждают.

К охлажденному раствору из бюретки прибавляют аммиак до образования осадка гидроксида железа, избегая избытка и нали-

чия запала аммиака. Затем придивают по каплям раствор кислого фтористого аммония до растворения осадка и изменения охраски раствора до бледно голубой или бесцветной. Песле одлаждения добавляют 2 г водистого калия и затем титруест 0,1 или 0.05 моль/дм3 раствором тносульфата натрия в присутствии кра.:мала. Прибавляют 2 канди раствора йода и, если появилась устойчивая синяя окраска, титрование закончено.

2.1.5. Обработка результатов

2.1.5.1. Массовую долю меди (Х) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},\tag{2}$$

где Т — массовая концентрация раствора тпосульфата натрыя (или трилона Б), выраженная в граммах меди в 1 с::3 раствора;

 V — объем раствора тиосульфата натрия (или трилона Б), израсходованный на титрование, см3;

 т — масса навески медного концентрата, г.
 2.1.5.2. Разность между результатами двух параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности Р=0,95 не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_{cs}) и воспроизводимости (D), указанных в табл. 2.

Забляна 2

	Абсолютные допускаемые расхождения		
Массовяя доля медн. %	норгажельных определений (d_{GX})	акализов (D)	
От 10,00 до 13,00 включ	0,15	0.18	
Ca. 1300 > 16,00 >	0.18	0,21	
> 16,00 > 20 00 >	0.19	0.26	
> 20,00 × 25,00 ×	0.21	0.29	
> 25.00 > 40.00 >	0,25	0.33	
> 40,00	0.34	0.47	

2.2. Трилонометрический метод

2.2.1. Сущность метода

Метод трилонометрического (комплекснометрического) титрования основан на реакции образования в слабокислой среде прочного комплекса ионов меди с трилоном Б и менее прочного комплекса с индикатором «тетра».

Значения показателя точности приведены в табл. 1.

2.2.2. Аппаратура, реактивы и растворы по п. 2.1.2 и указанные ниже

Аммоний уксусновислый по ГОСТ 3117, раствор 150 г/дм³.

Буферный раствор с pH 5,5—5,8: к раствору уксуснокислого аммония приливают уксусную кислоту до получения необходимого значения pH (на 1 дм³ раствора требуется примерно 30 см³ ледяной уксусной кислоты). pH раствора проверяют на pH-метре.

Тетра (динатриевая соль бис-тетразолилазоэтилацетата), ин-

дикатор, раствор 2 г/дм3.

Трилон Б по ГОСТ 10652, растворы 0,05 и 0,1 моль/дм³: растворяют навески трилона Б массой 18,4 или 36,8 г, или аналогичный стандарт-титр в 1 дм³ воды. При необходимости раствор фильтруют. Массовую концентрацию растворов трилона Б устанавливают по навескам металлической меди аналогично проведению анализа по п. 2.2.3.

2.2.3. Проведение анализа

Навеску медного концентрата массой 0,500 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см³ и продолжают анализ, как указано в п. 2.1.4.1, до операции растворения осадка оксила меди.

Осадок (прокаленный) из тигля переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 5—10 см³ горячей азотной кислоты и столько же воды. Оставшийся в тигле оксид меди растворяют в 3—4 см³ горячей азотной кислоты, для чего тигель ставят на водяную баню, нагревают до растворения частичек осадка и после этого присоединяют жидкость к основному раствору, тщательно ополаскивая тигель водой. Объединенный раствор в колбе упаривают до объема 5—7 см³, приливают 70—80 см³ голы и кинятят 5—10 мин для удаления оксидов азота. Охлаждают раствор, нейтрализуют аммиаком до полного перехода меди ь синий аммиачный комплекс, добавляют 30 см³ буферного раствора воды до объема 180—200 см³, 4—5 капель индикатора «тетра» и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от вишневой в зеленую.

2.2.4. Обработка результитов

 2.2.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах вичисляют по формуле (2).

2.2.4.2. Расхождения между результатами параилельных оп-

ределений и анализов — по п. 2.1.5.2.

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии меди при длине волны 327,4 вм при введении анализируемого раствора и растворов сравнения в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

Значения показателя точности (А,) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовия доля меди. %	Показатель точности А , %
От 5 до 10 включ.	±0.21
Св. 10 × 20 »	±6.28
× 20	±0.42

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы
Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности любого типа по ГОСТ 24104.

Спектрофотометр любого типа атомно-абсорбящонный.

Компрессор воздушный.

Источник излучения на медь.

Колбы мерные 2—100—2, 2—200—2, 2—250—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770.

Бюретки 1-2-50, 1-2-25 по ГОСТ 20292.

Пилетка 6-2-5 по ГОСТ 20292.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Пропан-бутан по ГОСТ 20448.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1 и 1:99. Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, и раствор

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, и раствор с массовой долей 5%.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Медь марки не ниже М1 по ГОСТ 859 или стандартный обра-

зец состава меди.

Стандартный раствор меди: навеску меди массой 1,000 г помещают в стакан вмесинмостью 250 см³, приливают 20—25 см³ азотной кислоты и выпаривают при нагревании до объема 2—3 см³. Добавляют 15 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до объема 2—3 см³. Выпаривание с 5 см³ соляной кислоты повторяют еще два раза, Охлаждают, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты с массовой долей 5%, нагревают до растворения солей и после охлаждения помещают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки этой же кислотой.

1 см3 раствора содержит 1 мг меди.

3.3. Проведение анализа

Навеску концентрата массой 0,250 г помещают в стакан или колбу вместимостью 250 см³, приливают 15 см³ смеси азотной и соляной кислот (в отношении 1:3) и выпаривают при нагревании до объема 2—3 см³. Если известно, что концентрат содержит в значительных количествах кремнекислоту, то добавляют 1-2 г фтористого аммония. Затем добавляют 5 см° соляной кислоты и выпаривание повторяют.

Приливают 15 см³ воды и такой объем соляной кислоты, чтобы получился раствор с массевой долей 5%. Кипяти: до растворения солей.

После охлаждения раствор помещают в мерную колбу вмести-истью 100 или 250 см³ и доводят водой до метки. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности в сухую посуду, отбрасывая первые порции фильтрата. Из полученного раствора определяют медь при содержании ее от 5 до 10%,

При содержании меди свыше 10% из раствора отбирают эликвотную часть 25 см³, помещают ее и мерную колбу иместимостью 50 см³ и доводят до метки раствором соляной кислоты с массовой долей 5%.

Анализируемые растворы контрольного опыта и растворы сравнения распыляют в пламя ацетилен-воздух или пропар-бутап-воздух, регистрируя поглощение при длине волны 327,4 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором,

Массу меди определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 и 1,6 см³ стандартного расгвора меди и доводят до метки раствором соляной кислоты с массовой долей 5%. Полученные растворы сравнения содержат соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 и 1,6 мг/см³ меди. Растворы распыляют в влямени и по полученным данным строят график.

- 3.4. Обработка результатов
- 3.4.1. Массовую долю медя (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$
 (3)

где m_1 — масса меди, найдениая по градуировочному графику,

- V объем анализируемого раствора, см³;
- т масса навески концентрата, г;
- V_1 объем аликвотной части, см 3 .
- 3.4.2. Разность между результатами двух пароллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности P=0.95 не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_{ex}) и воспроизводимости (D), указаных в табл. 4.
- 3.1.3. При разногласиях в оценке массовой доли чеди применяют тытриметрический йодометрический метод.

Таблица 4

	Абсолютаме допуска	е.мые ; асхожления, ,
Массовая доля медя, %	нарэллельных определений (d _{ex})	анализов (Р)
Ст 5,00 до 10,00 включ. Св. 10,00 > 20,00 > > 20,00	0,15 0,20 0,30	0,30 0,40 0,60

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

- РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР РАЗРАБОТЧИКИ
 - Н. Гадзалов (руководитель разработки); И. И. Лебедь, канд. хим. наук
- 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕИСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 20.06.91 № 929
- Срок первой проверки 1997 г. Периодичность проверки — 5 лет
- 4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ
- ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕН-ТЫ

€. 11 FOCT 15934.1-91

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	
FOCT 61-75	2.1 2	
FOCT 83 -79	2.1 2	
OCT 859-78	2.1 2; 3.2	
FOCT 1770-74	2 1.2; 3.2	
FOCT 206277	2.12	
FOCT 3117—78	2.2.2	
FOCT 3118 77	2.1 2; 3.2	
COCT 3760-79	2.1.2	
FOCT 4159—79	2.1 2	
FOCT 420477	2.1.2	
FOCT 4232-74	2.1.2	
FOCT 446177	212; 3.2	
FOCT 4463—77	21.2	
FOCT 451875	2.1 2; 3.2	
ΓOCT 5457~75	3 2	
LOCT 670972	2.1.2	
OCT 914780	212	
OCT 954675	212	
OCT 10163—76	2.1.2	
OCT 10652—73	222	
FOCT 1364668	2.12	
OCT 18300—87	2.1.2	
OCT 20292—74	212; 32	
FOCT 20148—90	3.2	
OCT 22867—77 OCT 24104—88	212	
OCT 24104—88 OCT 25336—82	21.2; 32	
OCT 25336—82 OCT 26100—84	2.1.2; 3.2	
OCT 27067—86		
OCT 27067—86	2.1.2 2.1.2	
OCT 27068—86 FOCT 27329—87	1.1	

Редавтор Р. Г. Говердовская Технический редавтор О. Н. Никитина Корревтор В. С. Черная

Сдано в наб. 05.08.91 Подп. в печ. 19.12.91 Усл. печ. л. 0,75, Усл. пр.-отт. 0,75, Уч.-изд. л. 0.71, Твр. 675 экз., Цена 30 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов. 123557. Москва. ГСП, Исвоиресненский пер., 3 Тип, «Москойский печатини». Москва, Ладин пер., 5, Зан. 529