

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

**Сталь та чавун
Методи визначання міді****Steel and cast iron.
Methods for determination of copper**

Чинний від _____

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки міді в сталі та чавуні: екстракційно-фотометричний (від 0,01% до 0,10%), фотометричний (від 0,05% до 5,0%), титриметричний (від 1,0% до 4,0%), гравіметричний (від 0,3% до 4,0%) і атомно-абсорбційний (від 0,01 % до 6,0 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 4221-2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева та чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ ГОСТ 546:2004 Катоди мідні. Технічні умови

ДСТУ ГОСТ 859:2003 Мідь. Марки

ДСТУ¹⁾ Чавун, сталь, феросплави, хром, марганець металеві. Загальні вимоги до методів аналізу

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу наведено в ДСТУ 7749 та ДСТУ¹⁾.

3.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки міді наведено в розділі 9.

4 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МІДІ ВІД 0,01 % ДО 0,10 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні в аміачному розчині забарвленої в жовтий колір комплексної сполуки міді (II) з діетилдитіокарбаматом натрію, екстрагуванні її хлороформом або чотирехлористим вуглецем і вимірюванні світлопоглинання отриманого екстракту за довжини хвилі 436 нм.

Кремній, вольфрам, молібден, титан відокремлюють кислотним гідролізом. Вплив алюмінію, молібдену, нікелю, хрому, заліза та марганцю, що заважають визначенню, усувають додаванням лимоннокислого амонію та трилону Б.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або **фотоелектроколориметр** – згідно з чинним нормативним документом (НД).

Кислота соляна – згідно з чинним НД.

Кислота азотна – згідно з чинним НД і розведена 1:1.

Кислота сірчана – згідно з чинним НД, розведена 1:1 та 1:4.

Кислота ортофосфорна – згідно з чинним НД.

Аміак водний – згідно з чинним НД.

Сіль динатрієва етилендіамін-N, N, N', N'-тетраоцтової кислоти 2-водна (Трилон Б) – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³. Готують так: 10 г трилону Б розчиняють у 100 см³ води нагріваючи, потім охолоджують і фільтрують.

Хлороформ – згідно з чинним НД або **чотирехлористий вуглець** – згідно з чинним НД.

Натрію N, N - діетилдитіокарбамат 3 - водний – згідно з чинним НД, свіжоприготовлені розчини масовою концентрацією 1 г/дм³ і 5 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне – згідно з чинним НД.

Амоній лимоннокислий двозаміщений – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 250 г/дм³. Розчин очищують від домішок важких металів у вигляді їх діетилдитіокарбаматів так: 250 см³ розчину вміщують у ділильну лійку місткістю 500 см³, доливають аміак до рівня рН 9 за універсальним індикатором, 25 см³ розчину діетилдитіокарбамату натрію масовою концентрацією 5 г/дм³, 50 см³ хлороформу й енергійно струшують протягом 2 хв. Водному і хлороформному шарам дають відстоятися, хлороформний шар відкидають.

Індикатор універсальний паперовий.

Мідь металева, ос. ч. – згідно з ДСТУ ГОСТ 546, ДСТУ ГОСТ 859.

Стандартні розчини міді

Розчин А: 1 г металевої міді розчиняють нагріваючи у 20 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1. Після розчинення наважки додають 30 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють розчин до виділення її парів. Розчин охолоджують, стінки стакана обережно обмивають водою, доливають від 80 см³ до 100 см³ води і нагрівають до розчинення солей. Охолоджений розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину містить 0,001 г міді.

Розчин Б: 10 см³ стандартного розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину містить 0,0001 г міді.

4.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну масою 0,5 г (за масової частки міді від 0,01 % до 0,05 %) і 0,25 г (за масової частки міді від 0,05 % до 0,10 %) вносять у стакан або колбу місткістю 250 см³, додають 30 см³ соляної кислоти і розчиняють, повільно нагріваючи, накривши стакан годинниковим склом. Після розчинення наважки додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину і в надли-

ДСТУ

шок 2 - 3 см³, потім додають 15 см³ сірчаної кислоти та 10 см³ ортофосфорної кислоти (у разі присутності вольфраму в пробі більше ніж 3%) і випарюють розчин до виділення парів сірчаної кислоти. Обмивають годинникове скло і стінки стакану обережно водою, додають 50–60 см³ води, перемішують і розчиняють солі нагріваючи. Розчин охолоджують і переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою та перемішують. Частина розчину фільтрують через два сухих фільтра «біла стрічка» у суху колбу, відкидаючи перші порції фільтрату.

Аліквотну частину отриманого розчину 10 см³ вносять у стакан місткістю 100 см³, додають 10 см³ розчину лимоннокислого амонію, 10 см³ розчину трилону Б, перемішують і додають аміак до рівня рН 9 за індикатором універсальним паперовим.

Розчин переносять у ділильну лійку місткістю 100 -200 см³, обмиваючи стінки стакану водою, доливають 5 см³ розчину діетилдитіокарбамату натрію масовою концентрацією 1 г/дм³, перемішують і доливають 10 см³ хлороформу (або чотирхлористого вуглецю). Розчин у ділильній лійці енергійно струшують протягом 2 хв. Водному та хлороформовому шарам дають відстоятися і після розділення зливають нижній хлороформовий шар у суху мірну колбу місткістю 25 см³, фільтруючи через вату. До водного розчину, що залишився в ділильній лійці, доливають 5 см³ хлороформу і повторюють екстрагування, зливаючи хлороформовий шар у ту саму колбу. Об'єм розчину в колбі доливають хлороформом (або чотирхлористим вуглецем) до позначки і перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють одразу після екстрагування на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 380 нм до 450 нм, або на спектрофотометрі за довжини хвилі 436 нм. Як розчин порівняння використовують хлороформ.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів. Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини розчину контрольного досліду.

Масу міді визначають за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби, який пройшов усі стадії аналізування.

4.4 Побудова градувального графіка

У сім стаканів місткістю 250 см³ вносять наважки карбонільного заліза, що відповідають наважкам проби. У шість із них послідовно додають 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного розчину Б, що відповідає 0,00005; 0,0001; 0,00015; 0,00020; 0,00025; 0,00030 г міді. У сьомому стакані проводять контрольний дослід. У кожний стакан додають 30 см³ соляної кислоти, стакани накривають годинниковим склом і далі аналізують, як зазначено у 4.3.

За отриманими значеннями оптичної густини та відповідними до них значеннями маси міді будують градувальний графік. Допустимо будувати градувальний графік у координатах оптична густина — масова частка міді.

4.5 Опрацювання результатів

Масову частку міді X_1 , у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

де m_1 — маса міді в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, г.

5 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МІДІ ВІД 0,05 % ДО 5,0 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні забарвленої в жовтий колір комплексної сполуки міді з діетилдитіокарбаматом натрію в аміачному середовищі (рН 8,5-9,0) і вимірюванні світлопоглинання отриманого комплексу за довжини хвилі 453 нм.

Вплив заліза, хрому, нікелю, ванадію, молібдену, марганцю, алюмінію усувають попереднім осаджуванням міді у вигляді сульфідів сіркуватистою кислотою натрієм з додаванням лимоннокислого амонію та трилону Б.

Кремній, вольфрам, ніобій і титан відокремлюють кислотним гідролізом.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Застосовують апаратуру, реактиви та розчини згідно з 4.2, а також наведені нижче.

Кислота азотна - згідно з чинним нормативним документом (НД), розведена на 1:1; 1:4 і 1:50.

Кислота соляна – згідно з чинним НД, розведена 1:1.

Натрію дифосфат 10-водний (пірофосфорнокислий) – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Желатин харчовий – згідно з чинним НД, свіжоприготовлений розчин масовою концентрацією 5 г/дм³: 0,5 г желатину заливають 100 см³ води і залишають на 2 год. Потім розчин нагрівають, помішуючи до повного розчинення наважки.

Спирт полівініловий – згідно з чинним НД, водний розчин масовою концентрацією 2 г/дм³.

Кислота лимонна – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Натрій сіркуватистоокислий - згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Калій піросірчаноокислий - згідно з чинним НД.

5.3 Аналізування

Наважку аналізованої проби, залежно від масової частки міді, наведеної в таблиці 1, вносять у стакан або колбу місткістю 250-300 см³, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, накривають годинниковим склом і розчиняють нагріваючи. Потім обережно додають 3-5 см³ азотної кислоти і розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти й охолоджують.

Таблиця 1

Масова частка міді, %				Маса наважки, г	Розведення, см ³	Аліквотна частина розчину, см ³
Від	0,05	до	0,1 включ.	0,3	100	20
Понад	0,1	«	0,2 «	0,2	100	20
	« 0,2	«	0,4 «	0,2	100	10
	« 0,4	«	0,8 «	0,1	100	10
	« 0,8	«	2,0 «	0,1	100	5
	« 2,0	«	5,0 «	0,1	250	5

Якщо аналізована проба не розчиняється в сірчаній кислоті, наважку розчиняють у 15-20 см³ соляної кислоти і 5-10 см³ азотної кислоти, потім обережно додають 15 см³ сірчаної кислоти та 10 см³ ортофосфорної кислоти (у разі присутнос-

ті вольфраму в пробі більше ніж 3%) і випарюють розчин до виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана або колби охолоджують, обережно, неперервно перемішуючи, додають 80-100 см³ води і нагрівають до розчинення солей. Осад кремнієвої, вольфрамової, ніобієвої кислот відфільтровують на фільтр середньої щільності "біла стрічка" та промивають 7-8 разів гарячою сірчаною кислотою, розведеною 1:50. Фільтрат і промивну рідину збирають у стакан місткістю 300-400 см³. Фільтр з осадом відкидають.

До отриманого гарячого розчину додають 40-50 см³ розчину сірчаватисто-кислого натрію та кип'ятять до повної коагуляції осаду сірчистої міді та сірки і повного прояснення розчину. Розчин з осадом охолоджують, осад відфільтровують на фільтр «біла стрічка» та промивають осад і фільтр 6-8 разів гарячою водою. Фільтр з осадом вміщують у фарфоровий тигель, висушують і озолують. Осад прожарюють за температури від 500 °С до 550 °С і сплавляють з 2-3 г піро-сірчано-кислого калію та охолоджують. Плав розчиняють в стакані місткістю 100 см³ у 15–20 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, додають 10-15 см³ води і нагрівають до повного розчинення плаву. Отриманий розчин охолоджують, переводять у мірну колбу місткістю 100 см³ або 250 см³ згідно з таблицею 1, доливають водою до позначки та перемішують. Розчин фільтрують на два сухих фільтра «біла стрічка» в суху колбу, відкидаючи перші порції фільтрату.

Аліквотну частину аналізованого розчину згідно з таблицею 1 вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, додають 15 см³ розчину лимонної кислоти, 10 см³ розчину желатину або 15 см³ розчину полівінілового спирту та 15 см³ розчину аміаку, перемішуючи вміст колби після кожного додання реактиву. Потім додають 10 см³ розчину діетилдитіокарбамату натрію масовою концентрацією 5 г/дм³, доливають водою до позначки і перемішують.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів. Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини розчину контрольного дослід.

Оптичну густину розчину вимірюють через 5 хв на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від

420 нм до 490 нм або на спектрофотометрі за довжини хвилі 453 нм. Як розчин порівняння використовують розчин контрольного досліджу,

Масу міді отримують за градуовальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби, який пройшов усі стадії аналізування.

5.4 Побудова градуовального графіка

У вісім стаканів або колб місткістю 250-300 см³ вміщують по 0,1 г карбонільного заліза. В сім із них послідовно додають стандартний розчин Б у кількості 1; 2; 4; 6; 8; 10 і 12 см³, що відповідає 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,0010 і 0,0012 г міді. У восьмому стакані проводять контрольний дослід на вміст міді в реактивах. У кожний стакан додають 20 см³ соляної кислоти, накривають годинниковим склом і розчиняють наважки нагріваючи. Потім обережно доливають азотну кислоту до припинення спінювання розчину і в надлишок 2-3 см³. Розчини охолоджують, додають 10 см³ сірчаної кислоти, 5 см³ ортофосфорної кислоти (останню за масової частки вольфраму в пробі більше ніж 3 %) і випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти. Далі аналізують, як зазначено в 5.3, починаючи зі слів "Вміст склянки або колби охолоджують, обережно при перемішуванні доливають 80-100 см води, нагрівають до розчинення солей...".

За отриманими значеннями оптичної густини розчинів з урахуванням поправки контрольного досліджу і відповідними до них значеннями маси міді будують градуовальний графік у координатах оптична густина – маса міді у грамах. Допустимо будувати градуовальний графік у координатах: оптична густина - масова частка міді у відсотках.

5.5 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку міді X_2 , у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

де m_1 — маса міді в аналізованій пробі, визначена за градуовальним графіком, г;

m — маса наважки проби, що відповідає аліквотній частині розчину, г.

6 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МІДІ ВІД 1,0 % ДО 4,0 %

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на відокремленні міді від заліза, хрому та інших елементів сіркуватистоокислим натрієм у вигляді сульфїду міді (I), а від ванадію та молібдену осадженням гідроксидом натрію. Мідь (II) відновлюють до міді (I) йодидом калію та відтитровують виділившийся при цьому йод розчином сіркуватистоокислого натрію (тіосульфату натрію).

6.2 Реактиви та розчини

Кислота соляна - згідно з чинним нормативним документом (НД)

Кислота азотна - згідно з чинним НД і розбавлена 1: 3.

Кислота сірчана - згідно з чинним НД і розбавлена 1: 1, 1: 9, 1:50.

Кислота оцтова - згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 800-900 г/дм³.

Аміак водний - згідно з чинним НД.

Натрій сіркуватистоокислий (тіосульфат) - згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Натрію гідроксид - згідно з чинним НД, розчини масовою концентрацією 100 г/дм³ і 5 г/дм³.

Натрію фторид - згідно з чинним НД.

Калію йодид - згідно з чинним НД.

Калій піросірчаноокислий - згідно з чинним НД.

Індикатор універсальний паперовий.

Крохмаль розчинний - згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 2,0 г/дм³, готують так: 0,4 г розчинного крохмалю розтирають у фарфоровій ступці з 50 см³ води і отриману суспензію вливають тонкою цівкою у 150 см³ киплячої води, кип'ятять 1 хв і охолоджують.

Мідь металева - згідно з ДСТУ ГОСТ 546, ДСТУ ГОСТ 859.

Стандартний розчин міді (мідь сірчанооксида) готують так: 1 г металевої міді вміщують у стакан або конічну колбу місткістю 250-300 см³, додають 10-15 см³ азотної кислоти, розведеної 1: 1, накривають годинниковим склом (далі-скло) і розчиняють помірно нагріваючи. Після розчинення наважки розчин охолоджують, обережно додають 10 см³ сірчаної кислоти та випарюють до появи її парів. Уміст стакану знову охолоджують, обмивають скло та стінки стакану невеликою кількістю води і знову випарюють розчин до появи парів сірчаної кислоти та охолоджують. В стакан доливають 150-200 см³ води, переносять отриманий розчин в мірну колбу місткістю 1 дм³, охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ цього розчину містить 0,001 г міді.

Натрій сіркуватистоокислий (тіосульфат), стандартний розчин: 12,4 г тіосульфату натрію розчиняють у 1 дм³ свіжопрокип'яченої та охолодженої води. Масову концентрацію розчину встановлюють через дві-три доби. Розчин зберігають в склянці з темного скла.

Масову концентрацію розчину тіосульфату натрію встановлюють за стандартним розчином сірчанооксида міді. В стакан місткістю 250-300 см³ вміщують 15-20 см³ стандартного розчину сірчанооксида міді, додають 40-50 см³ води, перемішують, додають краплями розчин аміаку до появи синього кольору та нагрівають до зникнення запаху аміаку. Потім додають оцтову кислоту до розчинення осаду і ще 5-6 см³ в надлишок. Отриманий розчин охолоджують, додають 1,5-2 г йодиду калію та перемішують.

Виділений йод титрують розчином тіосульфату натрію до зміни коричневого кольору на світло-жовтий. Потім додають 3-5 см³ розчину крохмалю та продовжують титрування, додаючи краплями розчин тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення.

Масову концентрацію розчину тіосульфату натрію (Т), виражену в грамах міді, обчислюють за формулою

$$T = \frac{VC_{ст}}{V_1} \quad (3)$$

де $C_{ст}$ - вміст міді в 1 см³ стандартного розчину, г;

V - об'єм стандартного розчину міді, взятий для титрування, см³;

V_1 - об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см³.

6.3 Аналізування

6.3.1 Наважку проби масою 1 г (за масової частки міді від 1% до 2%) і 0,5 г (за масової частки міді від 2% до 4%) вміщують у стакан місткістю 300-400 см³, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, стакан накривають годинниковим склом і нагрівають до розчинення наважки. Потім додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання і у надлишок (2-3) см³. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти і охолоджують.

6.3.2 Якщо наважка проби не розчиняється у сірчаній та азотній кислотах, пробу розчиняють нагріваючи у суміші 30 см³ соляної та 10 см³ азотної кислот. Потім додають 10 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють до появи її парів і охолоджують. Скло та стінки стакану обмивають невеликою кількістю води і знову випарюють розчин до появи парів сірчаної кислоти.

Після охолодження у стакан додають 80-100 см³ води і розчиняють солі нагріваючи. Осад кремнієвої (вольфрамкової, ніобієвої) кислоти відфільтровують на фільтр "біла стрічка", промивають осад 7-8 разів гарячою сірчаною кислотою, розведеною 1:50, збираючи фільтрат і промивну рідину в стакан місткістю 300-400 см³. Фільтр з осадом відкидають.

До отриманого розчину додають 30-35 см³ гарячого розчину тіосульфату натрію масовою концентрацією 300 г/дм³ і кип'ять до повної коагуляції осаду сірчистої міді та сірки. Потім розчин з осадом охолоджують, осад відфільтровують на фільтр "біла стрічка" та промивають 6-8 разів гарячою водою. Фільтр з осадом вміщують у фарфоровий тигель, висушують, озолують, прожарюють за температури від 500°C до 550°C і сплавляють з 1-2 г піросірчаноокислого калію. Плав охолоджують і розчиняють нагріваючи у (20–30) см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:9 в стакані місткістю 250-300 см³.

Розчин розводять водою до 100 см³, додають розчин гідроксиду натрію масовою концентрацією 100 г/дм³ до рівня рН 7-8 за універсальним індикатором і в надлишок ще 0,3-0,5 см³, кип'ячать 3 хв і залишають на 30 хв у теплому місці.

Осад відфільтровують на фільтр "біла стрічка" та промивають 5-6 разів розчином гідроксиду натрію масовою концентрацією 5 г/дм³. Фільтрат і промивну рідину відкидають. Осад розчиняють у 15-20 см³ гарячої азотної кислоти, розведеної 1:3, фільтр промивають гарячою водою, збираючи розчин і промивну рідину в стакан, у якому виконували осаджування.

6.3.3 До отриманого розчину додають 4-5 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють до появи її парів. Уміст стакану охолоджують, стінки стакану обмивають невеликою кількістю води і знову випарюють розчин до появи парів сірчаної кислоти. Вміст стакану охолоджують, додають 50-60 см³ води і нагрівають до розчинення солей. До сірчаноокислого розчину додають краплями розчин аміаку до появи синього кольору, нагрівають до зникнення запаху аміаку, додають оцтову кислоту до розчинення осаду і ще 5-6 см³ в надлишок. Розчин охолоджують, додають 0,3 г фториду натрію та 1,5-2 г йодиду калію, перемішуючи розчин після додавання кожного реактиву. Стакан накривають годинниковим склом і залишають в темному місці на 3-5 хв.

6.3.4 Виділений йод титрують розчином тіосульфату натрію до зміни коричневого кольору на світло-жовтий. Потім додають 3-5 см³ розчину крохмалю та продовжують титрування, додаючи краплями розчин тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення.

6.4 Опрацювання результатів

Масову частку міді (X_3) у відсотках обчислюють за формулою

$$X = \frac{VT \cdot 100}{m} \quad (4)$$

де V - об'єм - розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см³;
 T - масова концентрація розчину тіосульфату натрію, у грамах міді на 1 см³;
 m — маса наважки аналізованої проби, г.

7 ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ-МІДІ ВІД 0,30% до 4,00%

7.1 Суть методу

Метод ґрунтується на електролітичному виділенні міді із слабокислого розчину та подальшому зважуванні її. Мідь попередньо відокремлюють від заліза, хрому та інших елементів осадженням сіркуватистокислим натрієм. Від ванадію та молібдену мідь додатково відокремлюють гідроксидом натрію.

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Електроди сітчасті платинові - згідно з чинним нормативним документом (НД).

Електрошафа сушильна лабораторна, що забезпечує регулювання температури з точністю ± 10 °С.

Реостат 1400 Ом, 0,25 А - згідно з чинним НД.

Амперметр - згідно з чинним НД.

Вольтметр 200-300 об / хв - згідно з чинним НД.

Ексикатор - згідно з чинним НД

Електромішалка - згідно з чинним НД.

Кислота азотна - згідно з чинним НД і розведена 1:1; 1:3.

Кислота соляна - згідно з чинним НД і розведена 1:1, 1:3.

Кислота сірчана - згідно з чинним НД і розведена 1:1; 1:4; 1:9, 1:50.

Натрій сіркуватистокислый (тіосульфат)- згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Натрію гідроксид- згідно з чинним НД, розчини масовою концентрацією 100 г/дм³ і 5 г/дм³.

Калій піросірчанокислый - згідно з чинним НД.

Спирт етиловий - згідно з чинним НД.

Індикатор універсальний паперовий.

7.3 Аналізування

7.3.1 Наважку проби масою 2 г (за масової частки міді від 0,3% до 1%) і 1г (за масової частки міді від 1% до 4 %) вміщують у стакан місткістю 200-300 см³, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, стакан накривають годинниковим склом і нагрівають до розчинення наважки. Потім додають краплями азотну

кислоту до припинення спінювання і у надлишок (2-3) см³. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти та охолоджують. Далі аналізування виконують, як зазначено в 6.3.2.

7.3.2 До отриманого розчину додають 4-5 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, та розводять водою до 150-170 см³.

Електроди обмивають азотною кислотою, розведеною 1:1, та водою, а катод ще промивають спиртом, висушують за температури від 95°C до 100°C, охолоджують і зважують. У стакан з аналізованим розчином вміщують підготовлені електроди, вмикають магнітну мішалку та піддають розчин електролізу при силі струму в 1 А, напрузі 2-2,5 В протягом 30 хв і неперервному перемішуванні.

Повноту виділення міді перевіряють, занурюючи чисту поверхню катода на 3-4 мм в аналізований розчин або доливаючи в стакан 15-20 см води. Якщо на зануреній чистій поверхні катода через 5 хв не з'явиться наліт міді, електроліз вважають закінченим. Не вимикаючи струм, промивають катод водою, потім вимикають струм, від'єднують катод від клеми, промивають його кілька разів етиловим спиртом, висушують у сушильній шафі за температури від 95°C до 100°C протягом 1-2 хв, охолоджують і зважують. Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів.

7.4 Опрацювання результатів

Масову частку міді (X_4) у відсотках обчислюють за формулою

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)]100}{m} \quad (5)$$

де m_1 - маса електрода з осадом міді, г;

m_2 - маса електрода без осаду міді, г;

m_3 - маса електрода з осадом в контрольному досліді, г;

m_4 - маса електрода без осаду в контрольному досліді, г;

m - маса наважки проби, г.

8 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МІДІ ВІД 0,01 % ДО 6,0 %

8.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінення вільними атомами міді, що утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'я повітря — ацетилен за довжини хвилі 324,7 нм.

8.2 Апаратура, реактиви і розчини

Атомно-абсорбційний полуменевий спектрофотометр — згідно з чинним нормативним документом.

Лампа з порожнистим катодом для визначення міді — згідно з чинним нормативним документом (НД).

Компресор, що забезпечує подання стисненого повітря, або **балон зі стисненим повітрям** — згідно з чинним НД.

Ацетилен — згідно з чинним НД.

Кислота соляна .— згідно з чинним НД.

Кислота азотна — згідно з чинним НД і розведена 1:1.

Залізо карбонільне — згідно з чинним НД.

Мідь металева, ос.ч.— згідно з ДСТУ ГОСТ 546.

Стандартні розчини

Розчин А: 1 г металевої міді розчиняють нагріваючи у 20 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають до позначки водою і перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г міді.

Розчин Б: 10 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,0001 г міді.

8.3 Підготовка до аналізу

Прилад готують до аналізу відповідно до інструкції. Настроюють спектрофотометр на резонансну лінію 324,7 нм. Після вмикання подавання газу та запа-

лювання пальника розпилюють воду в полум'я і встановлюють нульове показання приладу.

8.4 Аналізування

Наважку проби залежно від масової частки міді, наведеної в таблиці 2, вміщують у стакан місткістю 100 см³ і розчиняють нагріваючи в 15 см³ соляної кислоти та 5 см³ азотної кислоти й випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють у 4 см³ соляної кислоти, додають від 20 см³ до 30 см³ води і нагрівають до розчинення солей. Охолоджений розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують. Отриманий розчин фільтрують через сухий фільтр «біла стрічка» в суху конічну колбу і відкидають перші дві порції фільтрату.

Таблиця 2

Масова частка міді, %					Маса наважки, г	Аліквотна частина розчину, см ³
Від	0,01	до	0,1	включ.	1,0	-
Понад	0,1	«	1,0	«	0,1	-
	«	1,0	«	4,0	«	0,1
	«	4,0	«	6,0	«	0,1
						20
						10

Якщо масова частка міді становить менше ніж 1,0 %, мідь визначають безпосередньо з отриманого розчину. Якщо масова частка міді понад 1,0 % відбирають аліквотну частину розчину згідно з таблиці 2 у мірну колбу місткістю 100 см³, додають 4 см³ соляної кислоти, доливають водою до позначки і перемішують.

Для готування нульового розчину у мірну колбу місткістю 100 см³ вносять 4 см³ соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Одночасно за тих самих умов готують розчин контрольного дослідження: 1,0 г або 0,1 г карбонільного заліза вносять у стакан місткістю 100 см³ і далі аналізують, як зазначено вище.

Розчини розпилюють у порядку зростання абсорбції до отримання стабільних показань для кожного розчину, починаючи з нульового. Перед розпиленням кожного розчину розпилюють воду для промивання системи і перевіряння нульової точки.

Від значення абсорбції кожного аналізованого розчину віднімають середнє значення абсорбції розчину контрольного дослідження.

Масу міді визначають за градувальним графіком.

8.5 Побудова градувального графіка

У шість мірних колб місткістю 100 см³ послідовно вносять 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0 см³ стандартного розчину міді Б, що відповідає 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007; 0,0009; 0,0011-г міді. У сьомій колбі проводять контрольний дослід. В усі колби додають 4 см³ соляної кислоти, доливають водою до позначки і перемішують. Далі аналізують, як зазначено у 8.4.

За отриманими значеннями абсорбції та відповідними до них значеннями маси міді будують градувальний графік.

8.6 Опрацювання результатів

Масову частку міді X_5 у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

де m_1 — маса міді в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки аналізованої проби, або маса наважки що відповідає аліквотній частині розчину, г.

9 НОРМИ ТОЧНОСТІ

9.1 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки міді наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

					У відсотках				
Масова частка міді					Границя допустимої похибки результатів аналізу, Δ	Допустима розбіжність			
						двох середніх результатів аналізу, отриманих у різних умовах, D_2	двох паралельних визначень, d_2	трьох паралельних визначень, d_3	результатів аналізу стандартного зразка від атестованого значення, δ
Від	0,01	до	0,02	включ.	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002
Понад.	0,02	«	0,05	«	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
«	0,05	«	0,10	«	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
«	0,1	«	0,2	«	0,017	0,021	0,017	0,021	0,011
«	0,2	«	0,5	«	0,026	0,033	0,028	0,034	0,017
	0,5		1,0		0,04	0,05	0,04	0,05	0,02
	1,0		2,0		0,05	0,07	0,06	0,07	0,04
	2,0		6,0		0,08	0,10	0,09	0,10	0,06

10 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

До роботи з обладнанням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування і правила експлуатації елект-

роустановок, пройшли відповідний інструктаж і яких допущено до роботи у встановленому на підприємстві (організації) порядку.

11 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ

11.1 Під час аналізування слід дотримуватися вимог щодо безпеки, викладених в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблених згідно з ДСТУ 7237 та іншими чинними нормативними документами.

11.2 Треба особливо обережно працювати з органічними розчинами. Необхідно пам'ятати, що пари органічних розчинників токсичні та вибухонебезпечні.

11.3 Під час вимірювання на атомно-абсорбційному спектрофотометрі обов'язково треба врахувати:

- вибухонебезпечність ацетилену;
- необхідність захисту очей оператора від ультрафіолетового випромінювання кольоровим склом;
- заповнення гідрозатвора водою.

Після закінчення роботи треба ретельно промити систему подавання і розпилення розчину та головку пальника, оскільки забруднений солями пальник може спричинити проскакування полум'я всередину пальника.

УКНД 77.080.01

Ключові слова: градуювальний графік, масова частка, метод, мідь, наважка, розчин, сталь вуглецева, чавун нелегований.

**Генеральний директор
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»**

Д.В. Сталінський

**Керівник розробки,
Заст. голови ТК 3,
провідний науковий співробітник
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»**

Н.М. Гриценко