

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ**Методы определения меди**

Carbon steel and unalloyed cast iron.

Methods for determination of copper

ГОСТ
22536.8—87

ОКСТУ 0809

с 01.01.88

Срок действия до 01.01.98

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический (при массовой доле меди 0,01—0,10 %), фотометрический (при массовой доле меди 0,10—0,50 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле меди 0,01—0,50 %) методы определения меди в углеродистой стали и нелегированном чугуне.

Метод определения меди в виде аммиачного комплекса приведен в рекомендуемом приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Метод основан на образовании в аммиачном растворе окрашенного в желтый цвет комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия, экстрагирования его хлороформом или четыреххлористым углеродом и измерении светопоглощения полученного экстракта при длине волны 436 нм.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—78 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78, разбавленная 1:1 и 1:4.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74 или четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288—74.

Диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864—71, свежеприготовленные растворы с массовой концентрацией 1 и 5 г/дм³.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610—79.

Аммоний лимоннокислый двузамещенный по ГОСТ 3653—78, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³; готовят следующим образом: 250 см³ раствора помещают в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют аммиак до pH 9 по универсальному индикатору, 25 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия с массовой концентрацией 5 г/дм³, 50 см³ хлороформа и энергично встряхивают в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться, хлороформный слой отбрасывают.

Индикатор универсальный, бумага.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79, осч.

Медь сернокислая, стандартные растворы.

Раствор А: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. После растворения навески прибавляют 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана смывают водой, приливают 70—80 см³ воды и растворяют соли при нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г меди.

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

1 см³ раствора содержит 0,0001 г меди.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску стали или чугуна массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, при умеренном нагревании, накрыв стакан часовым стеклом. После растворения прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора, кипятят до полного его осветления, затем выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Соли растворяют в 50—60 см³ воды при нагревании, обмывая часовое стекло и стенки стакана, пе-

реносят охлажденный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть, равную 10 см³, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора лимоннокислого аммония, 10 см³ раствора трилона Б, перемешивают и добавляют аммиак до pH 9 по универсальной индикаторной бумаге.

Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см³, обмывая стенки стакана водой, прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия с массовой концентрацией 1 г/дм³, перемешивают и прибавляют 10 см³ хлороформа (или четыреххлористого углерода). Раствор в делительной воронке энергично встряхивают в течение 2 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться и после разделения сливают нижний хлороформный слой в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³, фильтруя через вату. К оставшемуся в делительной воронке водному раствору добавляют 5 см³ хлороформа и повторяют экстрагирование, сливая хлороформный слой в ту же колбу. Объем раствора в колбе доливают хлороформом (или четыреххлористым углеродом) до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют сразу после экстрагирования на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 400—450 нм, или спектрофотометре при длине волны 436 нм. В качестве раствора сравнения применяют хлороформ. Толщину поглощающего слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности.

Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу меди находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В семь стаканов вместимостью по 250 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа. В шесть из них приливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 г меди. Седьмой стакан служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы приливают по 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и далее поступают, как указано в п. 2.3.1.

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

Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля меди.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю меди (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля меди, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	при трех параллельных определениях	при двух параллельных определениях
От 0,01 до 0,02	0,005	0,004
Св 0,02 » 0,05	0,008	0,007
» 0,05 » 0,10	0,010	0,008
» 0,10 » 0,25	0,020	0,017
» 0,25 » 0,50	0,030	0,025

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в аммиачной среде (рН 8,5—9,0) и измерении светопоглощения полученного комплекса при длине волны 453 нм.

3.2. Аппаратура и реактивы

Аппаратура и реактивы — по п. 2.2 с дополнениями:

кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—78, разбавленная 1:3;

натрий пирофосфорнокислый по ГОСТ 342—77, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³;

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³: 0,5 г желатина заливают 100 см³ воды и оставляют на 2 ч. Затем раствор нагревают при помешивании до полного растворения навески;

спирт поливиниловый по нормативно-технической документации, водный раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску стали или чугуна массой 0,25 г помещают в

стакан вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:3, и растворяют при нагревании. После растворения приливают 5 см³ соляной кислоты и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 15 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ воды и нагревают до полного растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. При анализе чугунов или в случае выпадения в осадок кремневой кислоты раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

В две мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают аликвотные части раствора по 10 см³, приливают в каждую колбу 20 см³ воды, 20 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия, 10 см³ аммиака. Растворы перемешивают, охлаждают, затем приливают по 10 см³ желатина или поливинилового спирта и в одну колбу 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия с массовой концентрацией 5 г/дм³. Растворы доливают до метки водой и перемешивают. Если сталь или чугун содержат никель в количестве 0,3—0,5 %, перед добавлением раствора диэтилдитиокарбамата натрия в каждую мерную колбу приливают по 5 см³ раствора трилона Б.

Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 400—480 нм или на спектрофотометре при длине волны 453 нм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, приготовленный без добавления диэтилдитиокарбамата натрия. Толщину поглощающего слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности.

Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу меди находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью по 100 см³ помещают по 0,25 г карбонильного железа, в пять из них приливают стандартный раствор Б в количестве 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 см³, что соответствует 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,00100; 0,00125 г меди. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы приливают по 30 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:3, и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы меди строят градуировочный гра-

фик. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля меди.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю меди (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами меди, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух—ацетилен.

4.2. Аппаратура и реактивы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения меди.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610—79.

Медь металлическая по ГОСТ 546—79, ос.ч.

Медь азотнокислая, стандартные растворы:

Раствор А: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г меди.

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

1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г меди.

4.3. Подготовка к анализу

Прибор готовят в соответствии с прилагаемой инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 324,7 нм.

После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нулевое показание прибора.

4.4. Проведение анализа

4.4.1. Навеску стали или чугуна массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 15 см³ соляной кислоты и 5 см³ азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, охлаждают, добавляют 4 см³ соляной кислоты, 20—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. При анализе чугунов или в случае выпадения в осадок кремневой кислоты раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтра.

При массовой доле меди до 0,10 % определение меди проводят непосредственно из полученного раствора. При массовой доле меди свыше 0,10 % отбирают аликвотную часть раствора, равную 20 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Одновременно в тех же условиях готовят раствор контрольного опыта, для чего 1 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 100 см³ и проводят через все стадии анализа.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу меди находят по градуировочному графику.

4.4.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0006; 0,0007; 0,0010 г меди. Седьмая колба служит для проведения контрольного опыта. Во все колбы приливают по 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Далее поступают, как указано в п. 4.4.1.

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

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Массовую долю меди (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г.

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.5.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

**ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ВИДЕ
АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ
0,10—0,50 %**

1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в синий цвет комплексного соединения меди с аммиаком ($\lambda_{\max}=675$ нм).

2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84, разбавленная 1:2.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610—79.

Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75 и раствор с массовой концентрацией 150 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Медь металлическая особой чистоты по ГОСТ 546—79.

Стандартный раствор серноокислой меди: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 25—30 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 25 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. После охлаждения соли растворяют в воде, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствор содержит 0,001 г меди.

3. Проведение анализа

3.1. Навеску стали или чугуна массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, растворяют при нагревании в 30 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:2, и кипятят раствор до полного удаления окислов азота. К горячему раствору приливают 10 см³ раствора надсерноокислого аммония и кипятят 3 мин. В случае присутствия хрома и никеля добавляют сухой надсерноокислый аммоний в количестве 3—5 г.

Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и осторожно прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании 40 см³ аммиака.

Содержимое колбы охлаждают, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Дают отстояться основной массе осадка и фильтруют раствор через сухой фильтр «белая лента» в сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 650—700 нм или на спектрофотометре при длине волны 675 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду. Толщину поглощающего слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Из значения оптической плотности каждого анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу меди находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом.

3.2. Построение градуировочного графика

В шесть конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 1 г карбонильного железа, в пять из них прибавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 г меди. Шестая колба служит для проведения контрольного опыта. Приливают в колбы по 30 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:2, и поступают, как указано выше. В качестве раствора сравнения применяют воду. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы меди строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля меди.

4. Обработка результатов

4.1. Массовую долю меди (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса меди в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в п. 2.4.2 настоящего стандарта.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. К. Нестеров, канд. техн. наук; С. И. Рудюк, канд. техн. наук; Н. Н. Гриценко, канд. хим. наук, (руководитель темы); В. Ф. Коваленко, канд. техн. наук; С. В. Спирина, канд. хим. наук (руководитель темы); О. М. Киржнер

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.02.87 № 301

3. ВЗАМЕН ГОСТ 22536.8—77

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 22536.0—87	1.1
ГОСТ 3118—77	2.2, 4.2
ГОСТ 14261—77	2.2, 4.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2, приложение, п. 2
ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2, 4.2, приложение п. 2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 14262—78	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2, приложение п. 2.
ГОСТ 10652—73	2.2
ГОСТ 20015—74	2.2
ГОСТ 20288—74	2.2
ГОСТ 8864—71	2.2
ГОСТ 13610—79	2.2, 4.2, приложение п. 2
ГОСТ 3653—78	2.2
ГОСТ 546—79	2.2, 4.2, приложение п. 2
ГОСТ 342—77	2.2
ГОСТ 11293—78	2.2
ГОСТ 20478—75	приложение п. 2

Изменение № 1 ГОСТ 22536.8—87 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения меди

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 28.03.90 № 659

Дата введения 01.10.90

Пункт 2.2. Заменить ссылки: ГОСТ 546—79 на ГОСТ 546—88, ГОСТ 20015—74 на ГОСТ 20015—88.

Пункт 2.3.1. Первый абзац после слов «массой 0,5 г» дополнить словами: «(при массовой доле меди от 0,01 до 0,04 %) и 0,25 г (при массовой доле меди от 0,04 до 0,1 %)».

Пункт 2.3.2. Первый абзац изложить в новой редакции: «В семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают навески карбонильного железа, соответствующие навеске пробы. В шесть из них приливают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,00015; 0,00020; 0,00025; 0,00030 г меди. Седьмой стакан служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы приливают по 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и далее поступают, как указано в п. 2.3.1».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормы контроля точности массовой доли меди приведены в таблице.

(Продолжение см. с. 60)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22536.8—87)

Массовая доля меди, %	Погрешность результатов анализа Δ , %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях d_k	двух параллельных определений d_s	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002
Св. 0,02 до 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,10 » 0,2 »	0,017	0,021	0,017	0,021	0,011
» 0,20 » 0,5 »	0,026	0,033	0,028	0,034	0,017

Пункты 3.4.2, 4.5.2 изложить в новой редакции: «Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли меди приведены в таблице».

Приложение. Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли меди приведены в таблице».

(ИУС № 6 1990 г.)