
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
55685—
2013

МЕДЬ ЧЕРНОВАЯ

Методы анализа

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Уральский научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых» (ОАО «Уралмеханобр»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2013 г. № 1328-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	3
4 Общие требования	3
5 Методы измерений массовой доли меди	4
6 Метод измерений массовой доли сурьмы	9
7 Метод измерений массовой доли висмута	12
8 Методы измерений массовой доли никеля	15
9 Методы измерений массовых долей золота и серебра	19
10 Метод измерений массовой доли мышьяка	26
11 Методы измерений массовой доли серы	29
12 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли свинца	32
13 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей сурьмы, мышьяка, олова, висмута, никеля, железа, свинца, цинка, серы, селена, теллура с искровым возбуждением и фотоэлектрической регистрацией спектра	34
14 Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей платины и палладия	37
15 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли палладия	42
16 Атомно-эмиссионный спектральный метод с индуктивно связанной плазмой измерений массовых долей мышьяка, висмута, железа, никеля, свинца, сурьмы, олова и цинка	45
17 Атомно-эмиссионный спектральный метод измерений массовых долей мышьяка, никеля, сурьмы, висмута, свинца с дуговым источником возбуждения	49
18 Атомно-абсорбционный метод измерений массовых долей никеля, сурьмы и свинца	52
Библиография	56

МЕДЬ ЧЕРНОВАЯ**Методы анализа**

Blister copper.
Methods of analysis

Дата введения — 2014—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает:

- общие требования к методам анализа черновой меди всех марок;
- методы измерений массовых долей меди и примесей в черновой меди.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
- ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия
- ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия
- ГОСТ 859—2001 Медь. Марки
- ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия
- ГОСТ 1027—67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия
- ГОСТ 1089—82 Сурьма. Технические условия
- ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия
- ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 1973—77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия
- ГОСТ 2062—77 Реактивы. Кислота бромистоводородная. Технические условия
- ГОСТ 2713—74 Соль бертолетова техническая. Технические условия
- ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 3652—69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
- ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия
- ГОСТ 3778—98 Свинец. Технические условия
- ГОСТ 4108—72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия
- ГОСТ 4109—79 Реактивы. Бром. Технические условия
- ГОСТ 4110—75 Реактивы. Висмут (III) азотнокислый 5-водный. Технические условия
- ГОСТ 4147—74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
- ГОСТ 4159—79 Реактивы. Йод. Технические условия
- ГОСТ 4160—74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия
- ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
- ГОСТ 4197—74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия

ГОСТ Р 55685—2013

- ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212—76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа
ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия
ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4465—74 Реактивы. Никель (II) серноокислый 7-водный. Технические условия
ГОСТ 4520—78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия
ГОСТ 4689—94 Изделия огнеупорные периклазовые. Технические условия
ГОСТ 5100—85 Сода кальцинированная техническая. Технические условия
ГОСТ 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия
- ГОСТ 5789—78 Реактивы. Тoluол. Технические условия
ГОСТ 5817—77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия
ГОСТ 5828—77 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5845—79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 6344—73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия
ГОСТ 6691—77 Реактивы. Карбамид. Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 6835—2002 Золото и сплавы на его основе. Марки
ГОСТ 6836—2002 Серебро и сплавы на его основе. Марки
ГОСТ 7172—76 Реактивы. Калий пиросерноокислый
ГОСТ 8429—77 Бура. Технические условия
ГОСТ 8677—76 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия
ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9849—86 Порошок железный. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10178—85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия
ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия
ГОСТ 10360—85 Порошки периклазовые спеченные для изготовления изделий. Технические условия
ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 16539—79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия
ГОСТ 20448—90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия
ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсерноокислый. Технические условия
ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 22867—77 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 25086—2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.
- Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 31290—2005 Платина аффинированная. Технические условия
ГОСТ 31291—2005 Палладий аффинированный. Технические условия

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 8.568—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 54310—2011 Медь черновая. Технические условия

СТ СЭВ 543—77 Числа. Правила записи и округления

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ 25086, ГОСТ Р 52361, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4 Общие требования

4.1 Отбор и подготовку проб черновой меди к измерениям осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 54310.

4.2 Общие требования к методам измерений по ГОСТ 25086.

4.3 При проведении измерений применяют весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, класс точности весов должен быть указан в конкретном методе измерений.

Примечание — Если класс точности не указан в методе измерений, то взвешивание анализируемого вещества, вещества для приготовления растворов известной концентрации металлов и осадков в гравиметрическом методе проводят на весах специального класса точности по ГОСТ Р 53228.

4.4 Навеску черновой меди взвешивают с точностью до четырех десятичных знаков после запятой, если нет указаний в конкретном методе измерений.

4.5 Для прокаливания и сплавления применяют муфельные лабораторные печи, обеспечивающие температуру нагрева до $(1100 \pm 5)^\circ\text{C}$ (при условии, что в методике измерений не установлена другая температура). Для высушивания применяют лабораторные сушильные шкафы, обеспечивающие температуру нагрева не менее $(250 \pm 3)^\circ\text{C}$. Для растворения и выпаривания растворов применяют электрические плиты с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающие температуру нагрева до 350°C .

4.6 Для проведения измерений применяют мерную лабораторную стеклянную посуду не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29251, посуду и оборудование по ГОСТ 25336, фарфоровую посуду и оборудование (тигли, лодочки, вставки для эксикаторов и др.) по ГОСТ 9147, а также изделия из платины по ГОСТ 6563, посуду из стеклоуглерода марки СУ—2000.

4.7 Применяемые в методах измерений средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке и/или сертификаты калибровки, испытательное оборудование должно быть аттестовано по ГОСТ Р 8.568.

4.8 Массовую долю меди и примесей определяют параллельно в двух или трех навесках по количеству параллельных определений, число которых указывают в конкретном методе измерений. Одновременно с проведением измерений в тех же условиях проводят контрольный опыт для внесения поправки в результаты измерений (за исключением измерений массовой доли меди).

4.9 Применяемые в методах измерений реактивы должны иметь квалификацию не ниже «чистый для анализа». Допускается применение реактивов более низкой квалификации при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений нормированных в методе измерений. Обязательное применение реактивов более высокой квалификации оговаривается в методе измерений.

4.10 Для приготовления растворов и при проведении анализов применяют лабораторную воду не менее чистую чем дистиллированная вода по ГОСТ 6709, если не предусмотрена другая.

4.11 Срок хранения растворов — в соответствии с требованиями ГОСТ 4212, если нет других указаний в методиках измерений.

4.12 Проверку приемлемости результатов измерений и установление окончательного результата проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.13 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с ГОСТ 25086 и с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.14 Оформление результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде $X \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$), где X — результат измерений, % (или г/т);

$\pm \Delta$ — характеристика погрешности измерений, % (или г/т).

Значения « $\pm \Delta$ » приведены в конкретном методе измерений.

П р и м е ч а н и е — В случае когда за окончательный результат измерений принимают медиану, значения критической разности и характеристики погрешности рассчитывают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.15 Округление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТ СЭВ 543.

4.16 Допускается применение других методик измерений, аттестованных в установленном порядке в соответствии с ГОСТ Р 8.563 и обеспечивающих метрологические характеристики не хуже указанных в настоящем стандарте.

4.17 При возникновении разногласий между поставщиком и потребителем по качеству черновой меди арбитражными методами измерений являются методы, изложенные в настоящем стандарте.

4.18 Требования безопасности методов измерений — по ГОСТ 25086.

5 Методы измерений массовой доли меди

5.1 Область применения

Настоящий раздел устанавливает электрогравиметрический метод измерений массовой доли меди (в сумме с серебром) в диапазоне от 96,00 % до 99,85 %.

5.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность результатов измерений массовой доли меди для доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать $\pm 0,15$ %.

5.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для электролиза, обеспечивающую проведение электролиза при перемешивании при силе тока от 2 до 3 А* и напряжении от 2 до 2,5 В;
- электроды из платины сетчатые цилиндрические по ГОСТ 6563;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 4 А.

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 434 до 440 нм;
- спектрометр атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой;
- спектрометр атомно-абсорбционный любого типа, обеспечивающий требуемую точность измерений, с источником излучения на медь;
- компрессор воздушный;
- печь муфельную с температурой нагрева до 1100 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147,
- стаканы В-1-50 ТХС, В-1-100 ТХС, В-1-200 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронку ВД-1-100 ХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 1-25-2, 1-100-2, 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;

- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:4, 3:97, 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 5:95;
- смесь кислот для растворения навески черновой меди: смешивают 375 см³ азотной кислоты и 125 см³ серной кислоты, добавляют 500 см³ воды;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
- калий пироксерноокислый по ГОСТ 7172;
- хлороформ по ГОСТ 20015;
- диэтилдитиокарбамат свинца (II) по [1], раствор массовой концентрации 0,2 г/дм³ в хлороформе;
- спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300;
- медь по ГОСТ 859;
- медь (II) сернокислую 5-водную по ГОСТ 4165;
- государственные стандартные образцы состава ионов меди;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- бумагу индикаторную универсальную по [3];
- вату медицинскую гигроскопическую по ГОСТ 5556;
- растворы меди известной концентрации.

5.4 Метод измерений

Метод основан на измерении массы меди, выделяемой электролизом на платиновом сетчатом катоде в азотно-сернокислом растворе при силе тока от 2 до 3 А и напряжении от 2 до 2,5 В* и определении меди, оставшейся в электролите, фотометрическим или атомно-абсорбционным методом, а также методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП).

5.5 Подготовка к выполнению измерений

5.5.1 При приготовлении раствора диэтилдитиокарбамата свинца (II) массовой концентрации 0,2 г/дм³ в хлороформе навеску соли массой 0,2 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают от 100 до 200 см³ хлороформа и перемешивают до растворения навески, доливают хлороформ до метки. Хранят в склянке из темного стекла в темном месте. Раствор хранят не более двух недель.

5.5.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы меди известной концентрации

При приготовлении раствора А массовой концентрации меди 0,2 мг/см³ навеску меди массой 0,2000 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают от 10 до 15 см³ азотной кислоты,

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 2,5 А с постепенным повышением силы тока от 3 до 4 А.

разбавленной 1:1, и нагревают до удаления оксидов азота и растворения навески. Затем в стакан приливают от 50 до 70 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают, помещают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Такой же раствор может быть приготовлен из сернокислой меди. Навеску сернокислой меди массой 0,7858 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 1 см³ серной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения раствора — не более трех месяцев.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации меди 0,01 мг/см³ 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 2 (3) см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации меди 0,005 мг/см³ 50 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Растворы Б и В применяют свежеприготовленными.

Допускается приготовление раствора А иной концентрации меди в растворах с последующим разбавлением, обеспечивающим концентрации растворов Б и В.

5.5.3 Построение градуировочного графика при использовании фотометрического метода измерений меди в электролите

Для построения градуировочного графика в шесть делительных воронок вместимостью 100 см³ каждая помещают: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 см³ раствора Б. Если массовая доля меди менее 0,5 мг, применяют раствор В. Во все воронки приливают воды до объема 50 см³, по 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и далее продолжают по 5.6.3.1. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от массы меди.

5.5.4 Построение градуировочного графика при использовании атомно-абсорбционного метода измерений меди в электролите

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 200 или 250 см³ помещают раствор А или Б в таком количестве, чтобы соблюдалась линейность градуировочного графика в интервале определяемых концентраций.

Для построения градуировочного графика допускается использовать 3 — 7 градуировочных растворов, но не менее 3.

5.5.5 Построение градуировочного графика при использовании метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Для построения градуировочного графика в три мерные колбы вместимостью 100 см³ каждая помещают 1, 5, 10 см³ ГСО раствора ионов меди или раствора меди с массовой концентрацией 1 мг/см³, приготовленного по ГОСТ 4212, доливают водой до метки, перемешивают и получают градуировочные растворы концентрацией 10,0, 50,0, 100 мкг/см³.

5.6 Выполнение измерений

5.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

5.6.2 Электрогравиметрический метод измерений массовой доли меди (в сумме с серебром)

Навеску черновой меди массой от 1 до 2 г помещают в стакан вместимостью 200 или 250 см³, приливают от 25 до 40 см³ смеси кислот для растворения, накрывают стакан стеклом (крышкой) и проводят растворение сначала без подогревания, затем нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота.

Допускается растворение навески в азотной кислоте, разбавленной 1:1, с последующим добавлением перед электролизом от 5 до 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1.

Если в ходе растворения образуется нерастворимый остаток, то в раствор приливают 20 см³ воды, нагревают до растворения солей и затем отфильтровывают через фильтр средней плотности «белая лента», промывают шесть или семь раз горячей водой, подкисленной азотной кислотой, и пять или шесть раз горячей водой.

В случае выпадения в осадок метасурьмяной кислоты (после растворения навески образуется мутный раствор) раствор упаривают до объема от 4 до 5 см³, затем прибавляют 3 г азотнокислого аммония, приливают от 100 до 120 см³ горячей воды, кипятят раствор в течение 15 — 20 мин и выдерживают на теплом месте плиты до коагуляции осадка (можно оставить на ночь). Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают его четыре или пять раз горячей азотной кислотой, разбавленной 3:97.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают и сжигают в муфельной печи при температуре от 400 °С до 500 °С. Остаток сплавляют с 5 г пиросернистого калия при температуре от 800 °С до 850 °С. Плав выщелачивают в 25 см³ азотной кислоты, разбавленной 3:97, и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату, который используют для проведения электролиза.

Допускается присоединение раствора после выщелачивания плава непосредственно в стакан с электролитом.

Фильтрат разбавляют 150 — 180 см³ воды, помещают в стакан платиновые сетчатые электроды (катод предварительно высушивают при температуре от 100 °С до 105 °С и взвешивают) и накрывают при необходимости двумя половинками стекла или пластинки. Устанавливают напряжение от 2 до 2,5 В и ток от 2,0 до 2,5 А. Постепенно повышая силу тока до 3 А, проводят электролиз, перемешивая раствор или без перемешивания*.

После осаждения основной массы меди (примерно по истечении от 2 до 2,5 ч) проверяют полноту ее осаждения. Добавляют воду и, если по истечении 10 — 15 мин на вновь погруженной части катода не появится налет выделенной меди, электролиз считают законченным.

Стакан с электролитом убирают, а электроды промывают сначала водой, затем этиловым спиртом (из расчета 10 г спирта на одно определение).

Если выделенная медь имеет темный цвет, то электролиз повторяют. Для этого катод с осадком меди переносят в стакан вместимостью от 200 до 250 см³, приливают 50 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают раствор. После растворения меди электрод достают из стакана, обмывают его водой над стаканом и раствор осторожно кипятят до удаления оксидов азота. Затем добавляют 4 см³ раствора аммиака, 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, воды до объема от 100 до 150 см³ и повторяют электролиз.

Промытый водой и спиртом катод высушивают в сушильном шкафу при температуре от 100 °С до 105 °С в течение 5 — 10 мин, охлаждают и взвешивают.

Электролит помещают в мерную колбу вместимостью 200 или 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Сохраняют для определения в нем остаточной меди и никеля.

5.6.3 Экстракционно-фотометрический метод измерений массы меди, оставшейся в электролите

5.6.3.1 От электролита, полученного по 5.6.2, отбирают аликвоту раствора объемом от 5 до 25 см³, помещают в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают воды до 50 см³, 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца и экстрагируют в течение 2 мин. Если применяют экстракторы, то встряхивают в течение 3 — 7 мин.

После расслоения экстракт переводят в стакан вместимостью 50 см³. Экстракцию повторяют с 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца до получения бесцветного слоя. Все экстракты объединяют в том же стакане, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, фильтруя через вату, смоченную хлороформом, доводят хлороформом до метки и перемешивают.

По истечении 5 — 30 мин измеряют оптическую плотность хлороформенного экстракта при длине волны 434 или 440 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 или 30 мм.

Раствором сравнения служит экстракт контрольного опыта.

Массу меди определяют по градуировочному графику.

5.6.4 Атомно-абсорбционный метод измерений массы меди, оставшейся в электролите

5.6.4.1 Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

5.6.4.2 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем соответствующего градуировочного раствора.

5.6.4.3 Электролит, полученный по 5.6.2, вводят в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и измеряют абсорбцию меди при длине волны 324,7 нм. Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массовую концентрацию меди в растворе находят по градуировочному графику.

5.6.5 Метод эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой измерений массовой доли меди, оставшейся в электролите

5.6.5.1 Подготовку спектрометра к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

* Допускается проведение электролиза при силе тока от 1 до 2,5 А с постепенным повышением силы тока от 3 до 4 А.

5.6.5.2 В соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра запускают рабочую программу и выполняют не менее двух измерений аналитического сигнала нулевого раствора, затем соответствующего градуировочного раствора.

Рассчитывают градуировочные характеристики.

Электролит, полученный по 5.6.2, вводят в плазму и измеряют массовую концентрацию меди при длине волны 324,7 нм. Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массовую концентрацию меди в растворе находят по градуировочному графику.

5.7 Обработка результатов измерений

5.7.1 Массовую долю меди (в сумме с серебром) X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)100}{m} + X_1, \quad (1)$$

где m_2 — масса катода с осадком, г;

m_1 — масса чистого катода, г;

m — масса навески черновой меди, г;

X_1 — массовая доля меди, найденная в электролите, %.

5.7.2 Массовую долю меди, определенную фотометрическим методом (5.6.3), X_1 , %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (2)$$

где m_2 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвоты раствора, см³;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

5.7.3 Массовую долю меди, оставшейся в электролите, определенную атомно-абсорбционным методом (5.6.4) или методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (5.6.5), X_1 , %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 V}{m 1000000}, \quad (3)$$

где m_2 — массовая концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески черновой меди, г;

1000000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

5.7.4 Массовую долю меди X_2 , %, вычисляют по формуле

$$X_2 = X - X_3, \quad (4)$$

где X_3 — массовая доля серебра, % (см. раздел 9).

5.7.5 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости:

- для черновой меди марок МЧ0, МЧ1, МЧ2 — 0,10 %;

- для других марок — 0,15 %.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

5.7.6 Абсолютное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, не должно превышать значения предела воспроизводимости $R=0,20$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6 Метод измерений массовой доли сурьмы

6.1 Область применения

В настоящем разделе установлен экстракционно-фотометрический метод измерений массовой доли сурьмы в диапазоне от 0,0010 % до 0,400 %.

6.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли сурьмы, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Диапазон измерений массовой доли сурьмы	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r (n = 2)$	воспроизводимости R
От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0007	0,0007	0,0010
Св. 0,0030 » 0,0100 »	0,0020	0,0015	0,0030
» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,006
» 0,030 » 0,060 »	0,008	0,006	0,012
» 0,060 » 0,150 »	0,011	0,008	0,016
» 0,150 » 0,400 »	0,014	0,010	0,020

6.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 434 до 450 нм, от 590 до 608 нм и от 644 до 670 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- колбы мерные 1-100-2, 1-200-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-1-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронку ВД-1-100 ХС по ГОСТ 25336;
- дефлегматор 250-14/23 ТС ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрации лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 3:97;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 1:10 и 1:5;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 7:3 и 3:1;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор массовой концентрации 150 г/дм³;
- кристаллический фиолетовый по [4], раствор массовой концентрации 6 г/дм³;
- бриллиантовый зеленый, раствор массовой концентрации 2 г/дм³ в этиловом спирте: 0,5 г реактива растворяют в 100 см³ смеси этилового спирта с водой, в соотношении 1:3;
- тиомочевину по ГОСТ 6344, раствор массовой концентрации 100 г/дм³;
- карбамид по ГОСТ 6691, насыщенный раствор: 50 г карбамида растворяют при нагревании в 50 см³ воды, затем раствор фильтруют;
- натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор массовой концентрации 100 г/дм³;
- олово по ГОСТ 860;
- олово (II) хлорид 2-водное (олово двуххлористое) по [5], раствор массовой концентрации 100 г/дм³ в соляной кислоте, разбавленной 1:1;
- толуол по ГОСТ 5789, перегнанный;
- сурьму по ГОСТ 1089;
- сурьму триоксид;

- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;
- растворы сурьмы известной концентрации.

6.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности комплексного соединения сурьмы (V) с фиолетовым кристаллическим или бриллиантовым зеленым. Предварительно сурьму соосаждают с металоуванной кислотой и окисляют сурьму (III) азотистокислым натрием.

6.5 Подготовка к выполнению измерений

6.5.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы сурьмы известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации сурьмы 0,1 мг/см³ (из сурьмы) навеску сурьмы массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ серной кислоты. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

При приготовлении раствора А массовой концентрации сурьмы 0,1 мг/см³ (из триоксида сурьмы) навеску триоксида сурьмы массой 0,1200 г помещают в коническую колбу вместимостью 1000 см³ со шлифом и дефлегматором и растворяют при нагревании в 200 см³ соляной кислоты, разбавленной 7:3. Затем полученный раствор выпаривают до объема от 5 до 10 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации сурьмы 0,01 мг/см³ 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:10, и перемешивают.

6.5.2 Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью 100 см³ каждый помещают соответственно: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см³ раствора Б, приливают по 10 см³ соляной кислоты (или по 25 см³ серной кислоты, разбавленной 1:5) и далее продолжают по 6.6.3.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массы сурьмы.

В качестве раствора сравнения применяют толуол.

6.6 Выполнение измерений

6.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

6.6.2 Масса навески черновой меди, вместимость мерной колбы, объем аликвоты (в зависимости от массовой доли сурьмы в черновой меди) указаны в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см ³	Объем аликвоты, см ³
До 0,005 включ.	2,0	100	20
Св. 0,005 до 0,01 включ.	1,0	100	10
» 0,01 » 0,06 »	1,0	200	10
» 0,06 » 0,30 »	1,0	500	5
» 0,3 » 0,4 »	0,5	500	5

6.6.3 Навеску черновой меди массой в соответствии с таблицей 2 помещают в колбу вместимостью 250 см³, добавляют 0,01 (0,02) г металлического олова, приливают 25 см³ азотной кислоты, накрывают колбу часовым стеклом (или крышкой) и нагревают до полного растворения навески. Если при растворении образуется желтый королек серы, остаток обрабатывают еще один раз азотной кислотой объемом от 5 до 10 см³.

Раствор кипятят до удаления оксидов азота, снимают стекло (крышку), обмывают его над колбой водой и выпаривают до объема от 5 до 7 см³. Затем приливают от 100 до 120 см³ горячей воды, от 20 до

25 см³ раствора азотнокислого аммония, добавляют немного фильтробумажной массы и кипятят в течение 15 — 20 мин. Раствор с осадком оставляют в теплом месте плиты в течение 2 — 2,5 ч.

После этого раствор фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают колбу и фильтр десять или пятнадцать раз горячей азотной кислотой, разбавленной 3:97. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают по 10 см³ азотной и серной кислот, накрывают колбу стеклом (крышкой) и нагревают до удаления оксидов азота. Затем стекло (крышку) снимают, обмывают его водой над колбой и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Если раствор потемнеет, добавляют 3 — 5 капель азотной кислоты и продолжают нагревание до обесцвечивания раствора. Раствор охлаждают, приливают от 30 до 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 3:1, и помещают в мерную колбу вместимостью в соответствии с таблицей 2, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 3:1, и перемешивают. Если дальнейшее определение массовой доли сурьмы проводят с йодистым калием (6.6.3.4), то раствор помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:5, и перемешивают.

6.6.3.1 Отбирают аликвоту раствора в соответствии с таблицей 2 и добавляют по каплям при перемешивании раствор двуххлористого олова до обесцвечивания раствора. Если исходный раствор бесцветный, добавляют 2 — 3 капли раствора двуххлористого олова. По истечении 1 — 2 мин приливают 1 см³ раствора азотистокислого натрия и оставляют в течение 5 — 7 мин, затем приливают 1 см³ раствора мочевины, перемешивают и добавляют от 20 до 30 см³ воды.

Если соотношение золото:сурьма в черновой меди составляет менее 1:4, то сурьму определяют с кристаллическим фиолетовым; если более 1:4 — с бриллиантовым зеленым. Допускается определение с йодистым калием в серноокислом растворе (6.6.3.4).

6.6.3.2 Определение массы сурьмы с кристаллическим фиолетовым

Раствор, полученный по 6.6.3.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³ и разбавляют водой до 65 см³. К раствору при перемешивании добавляют 0,5 см³ раствора кристаллического фиолетового, 30 см³ толуола и экстрагируют в течение 1 мин. Толуольный слой отделяют и по истечении 15 — 20 мин измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны от 590 до 608 нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения применяют толуол.

Массу сурьмы в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

6.6.3.3 Определение массы сурьмы с бриллиантовым зеленым

Раствор, полученный по 6.6.3.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты, воды до объема от 50 до 60 см³, 2 см³ раствора бриллиантового зеленого, 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 20 см³ толуола и экстрагируют в течение 1 мин. Толуольный слой отделяют и по истечении от 15 до 20 мин измеряют его оптическую плотность при длине волны от 644 до 670 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения применяют толуол.

Массу сурьмы определяют по градуировочному графику.

6.6.3.4 Определение массы сурьмы с йодистым калием

Из мерной колбы вместимостью 200 см³ (серноокислый раствор) отбирают аликвоту 25 см³ и помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2 см³ раствора тиомочевины, 5 см³ раствора йодистого калия и доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:5. Раствор перемешивают. Измеряют оптическую плотность при длине волны от 434 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу сурьмы определяют по градуировочному графику.

6.7 Обработка результатов измерений

6.7.1 Массовую долю сурьмы X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (5)$$

где m_1 — масса сурьмы, найденная по градуировочному графику, мг;
 V — вместимость мерной колбы, см³;
 V_1 — объем аликвоты раствора, см³;
 m — масса навески черновой меди, г;
 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

6.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r , приведенных в таблице 1.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

6.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

7 Метод измерений массовой доли висмута

7.1 Область применения

В настоящем разделе установлен фотометрический метод измерений массовой доли висмута в диапазоне от 0,0002 % до 0,060 %.

7.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли висмута, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 3.

Таблица 3

В процентах

Диапазон измерений массовой доли висмута	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0001	0,0001	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0003	0,0002	0,0004
» 0,0010 » 0,0030 »	0,0006	0,0004	0,0008
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0007	0,0006	0,0010
» 0,005 » 0,010 »	0,003	0,002	0,004
» 0,010 » 0,030 »	0,006	0,004	0,008
» 0,030 » 0,060 »	0,008	0,006	0,012
» 0,060	0,011	0,008	0,016

7.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающие проведение измерений при длине волны от 434 до 450 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- колбы мерные 1-200-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2-25-19/26 ТХС, Кн-2-200-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:99;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, 1:3, 1:9, 5:95;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1, 5:95, 1:5, 1:9;
- кислоту винную по ГОСТ 5817, раствор массовой концентрации 200 г/дм³;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:99;

- кислоту аскорбиновую по [6], раствор массовой концентрации 50 г/дм³;
- тиомочевину по ГОСТ 6344, раствор массовой концентрации 100 г/дм³;
- калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор массовой концентрации 200 г/дм³;
- олово (II) хлорид 2-водное (олово двухлористое) по [5], раствор массовой концентрации 200 г/дм³ в соляной кислоте, разбавленной 1:1;
- железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147, раствор массовой концентрации 10 г/дм³ в растворе соляной кислоты молярной концентрации 0,2 моль/дм³;
- висмут (III) азотнокислый 5-водный по ГОСТ 4110;
- селен по ГОСТ 10298;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС,
- растворы висмута известной концентрации.

7.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного йодидного комплекса висмута, образованного в сернохлорном или солянокислом растворе после предварительного отделения висмута соосаждением на гидроксиде железа.

7.5 Подготовка к выполнению измерений

7.5.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы висмута известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации висмута 0,1 мг/см³ навеску висмута массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют при нагревании в объеме от 10 до 15 см³ азотной кислоты и выпаривают до объема от 2 до 3 см³. Затем добавляют от 50 до 60 см³ серной кислоты, разбавленной 1:9 (или 65 см³ азотной кислоты), переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9 (или водой в случае применения азотной кислоты), и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации висмута 0,01 мг/см³ 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 5:95 или 1:5 (или приливают от 2 до 3 см³ азотной кислоты), доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор пригоден для применения в течение 5 ч.

7.5.2 Построение градуировочного графика для определения массовой доли висмута в сернохлорном растворе

В шесть стаканов вместимостью 100 см³ каждый помещают соответственно: 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 7,0 см³ раствора Б. Растворы выпаривают досуха, добавляют по 2,2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:3, нагревают до кипения, охлаждают и переносят в колбы вместимостью 25 см³ и далее продолжают по 7.6.2.1.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы висмута.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

7.5.3 Построение градуировочного графика для определения массовой доли висмута в солянокислом растворе

В шесть конических колб вместимостью 250 см³ каждая помещают соответственно: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ раствора Б, приливают по 5 см³ азотной кислоты, по 20 см³ соляной кислоты и выпаривают при нагревании до объема от 3 до 5 см³. Приливают от 100 до 150 см³ воды и далее продолжают по 7.6.2.2.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от массы висмута.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

7.6 Выполнение измерений

7.6.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

7.6.2 Навеску черновой меди массой от 0,5 до 5,0 г (в зависимости от массовой доли висмута) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают от 10 до 15 см³ азотной кислоты, накрывают колбу часовым стеклом (или крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения выделения оксидов азота. Стекло (крышку) снимают, обмывают его над колбой водой, приливают от 20 до 25 см³

соляной кислоты и продолжают растворение навески при нагревании. Раствор выпаривают до объема от 3 до 5 см³. Приливают от 25 до 30 см³ воды и, если присутствует нерастворимый остаток, раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» и промывают остаток от трех до пяти раз азотной кислотой, разбавленной 1:99. Фильтр с остатком отбрасывают.

Фильтрат доводят водой до объема от 100 до 150 см³, приливают 5 см³ раствора треххлористого железа, нагревают раствор до температуры от 60 °С до 70 °С и приливают раствор аммиака в таком количестве, чтобы вся медь перешла в аммиачный комплекс и после этого еще 10 см³. Оставляют раствор с осадком в теплом месте в течение 10 — 15 мин до коагуляции осадка.

Раствор с осадком фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» и промывают осадок от трех до пяти раз горячим аммиаком, разбавленным 1:99.

Смывают осадок с фильтра струей воды в колбу, в которой проводили осаждение, и растворяют его в объеме от 15 до 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. Доливают в фильтрат воды до объема от 100 до 150 см³ и повторяют осаждение гидроксида железа аммиаком.

При массовой доле висмута более 0,01 % раствор после растворения навески помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки, перемешивают и отбирают для дальнейшего измерения аликвоту объемом от 10 до 20 см³, осаждают гидроксид железа в аликвоте раствора.

Осадок гидроксида железа, полученный после повторного осаждения, растворяют в объеме от 15 до 20 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, затем промывают фильтр два или три раза горячей водой.

После этого проводят отделение селена и теллура. Раствор нагревают до температуры от 40 °С до 50 °С и добавляют по каплям раствор двуххлористого олова до потемнения раствора и еще 1 см³. Добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения и оставляют в течение 10 — 15 мин. Затем осадок фильтруют на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, и промывают два или три раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают. Объем фильтрата не должен превышать 30 (35) см³.

Далее определение массовой доли висмута проводят двумя способами:

а) определение массовой доли висмута в серноокислом растворе

Фильтрат, полученный по 7.6.2, выпаривают на водяной бане до влажных солей. К остатку приливают 2,2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:3, нагревают до растворения остатка, охлаждают, добавляют 5 см³ раствора винной кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 25 см³. В колбу приливают 1 см³ йодистого калия, 1 см³ раствора тиомочевины и проверяют на отсутствие свободного йода с помощью йодкрахмальной бумаги. Если бумага изменит свой цвет, то приливают еще от 1 до 2 см³ раствора тиомочевины. Объем раствора доводят водой до метки и по истечении от 10 до 15 мин измеряют оптическую плотность при длине волны от 434 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта;

б) определение массовой доли висмута в солянокислом растворе

К фильтрату, полученному по 7.6.2, добавляют 4 см³ раствора винной кислоты, 5 см³ раствора йодистого калия, от 1 до 1,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доливают водой до метки. По истечении от 10 до 15 мин измеряют оптическую плотность по 7.6.2.1.

7.7 Обработка результатов измерений

7.7.1 Массовую долю висмута X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (6)$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвоты раствора, см³;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

7.7.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r , приведенных в таблице 3.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

7.7.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 3. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

8 Методы измерений массовой доли никеля

8.1 Область применения

В настоящем разделе установлены методы измерений массовой доли никеля: фотометрический — в диапазоне от 0,010 % до 1,20 %, атомно-абсорбционный — в диапазоне от 0,010 % до 3,00 %.

8.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли никеля, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 4.

8.3 Фотометрический метод

8.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для электролиза, обеспечивающую проведение электролиза при перемешивании при плотности тока от 1 до 4 А и напряжении от 2 до 2,5 В;
- электроды из платины сетчатые цилиндрические по ГОСТ 6563;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;

Таблица 4

В процентах

Диапазон измерений массовой доли никеля	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости $r (n = 2)$	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,030 включ.	0,003	0,002	0,004
Св. 0,030 » 0,100 »	0,006	0,004	0,008
» 0,100 » 0,300 »	0,028	0,020	0,040
» 0,30 » 0,60 »	0,06	0,04	0,08
» 0,60 » 1,50 »	0,08	0,06	0,12
» 1,50 » 3,00 »	0,21	0,15	0,30

- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 440 до 450 нм;

- печь муфельную с температурой нагрева до 1000 °С;

- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;

- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;

- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147,

- стаканы В-1-200 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;

- колбы мерные 1-25-2, 1-50-2; 1-100-2; 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;

- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;

- стекла часовые;

- колбы Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;

- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;

- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 2:1; 1:1;

- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1;

- кислоту соляную по ГОСТ 3118;

- калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845, раствор массовой концентрации 200 г/дм³;

- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, растворы массовых концентраций 50, 100 и 200 г/дм³;

- натрий углекислый по ГОСТ 83, насыщенный раствор;

- аммоний надсерникоксидный по ГОСТ 20478, раствор массовой концентрации 30 г/дм³;

- йод по ГОСТ 4159, раствор в этиловом спирте массовой концентрации 10 г/дм³;

- диметилглиоксим по ГОСТ 5828, раствор массовой концентрации 10 г/дм³ в растворе гидроксида натрия массовой концентрации 50 г/дм³ или раствор массовой концентрации 80 г/дм³ в этиловом спирте;

- кислоту лимонную по ГОСТ 3652, раствор массовой концентрации 500 г/дм³;

- никель (II) серникоксидный 7-водный по ГОСТ 4465;

- никель по ГОСТ 849;

- смесь соляной и азотной кислот 3:1;

- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;

- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС;

- растворы никеля известной концентрации.

8.3.2 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного соединения никеля с диметилглиоксимом, образованного в щелочной среде в присутствии окислителя — надсерникоксидного аммония.

8.3.3 Подготовка к выполнению измерений

8.3.3.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы никеля известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 0,1 мг/см³ из никеля навеску никеля массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, разбавленной 2:1, нагревают до получения объема от 2 до 3 см³. Охлаждают, приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до выделения паров серной кислоты. Снова охлаждают, приливают 10 см³ воды и повторяют выпаривание до паров серной кислоты. После охлаждения приливают от 100 до 120 см³ воды, нагревают до растворения солей, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 0,1 мг/см³ из серникоксидного никеля навеску серникоксидного никеля массой 0,4784 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают от 100 до 200 см³ воды, 1 см³ серной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации никеля 0,01 мг/см³ 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора В массовой концентрации никеля 0,001 мг/см³ 10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

8.3.3.2 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 50 или 25 см³ каждая помещают соответственно: 0; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0 и 10,0 см³ раствора Б. Если никеля в измеряемом растворе менее 0,01 мг, то для построения градуировочного графика используют раствор В. В колбы последовательно приливают растворы реактивов, перечисленные в 8.3.4.2, и измеряют оптическую плотность раствора.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы никеля.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

8.3.4 Выполнение измерений

8.3.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

8.3.4.2 Навеску черновой меди (при массовой доле никеля свыше 0,5 %) массой от 0,5 до 1,0 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают от 20 до 25 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1), накрывают стеклом (крышкой), оставляют без нагревания

до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Затем нагревают до растворения навески, выпаривая раствор до влажных солей.

К влажному остатку приливают от 5 до 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до выделения густых паров серной кислоты. Охлаждают, приливают от 5 до 10 см³ воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Добавляют от 30 до 50 см³ воды, кипятят до растворения солей и фильтруют нерастворимый остаток на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы. Фильтр и остаток промывают четыре или пять раз горячей водой.

Фильтр с остатком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют в муфельной печи и сплавляют с пироксерноокислым калием массой от 5 до 6 г при температуре от 700 °С до 800 °С в течение 15 — 20 мин. Плав выщелачивают в 20 — 30 см³ воды, добавляют 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до растворения плава, затем полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Фильтрат кипятят, охлаждают и оставляют в течение 2 — 2,5 ч. Выпавший осадок фильтруют на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, промывают фильтр три или четыре раза горячей водой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 250 см³. Фильтр отбрасывают.

Фильтрат разбавляют водой до объема 150 см³, помещают в него платиновые электроды и, накрыв стакан двумя половинками стекла, проводят электролиз при силе тока от 1 до 4 А и напряжении от 2 до 2,5 В. После окончания электролиза электроды вынимают из раствора, обмывают их водой над стаканом.

Допускается использование электролита после выделения меди по 5.6.2.

В электролит, полученный, как описано выше, или по 5.6.2, добавляют 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты, охлаждают, приливают от 5 до 10 см³ воды и выпаривание повторяют.

К охлажденному остатку приливают от 30 до 50 см³ воды, кипятят в течение 5 — 7 мин, охлаждают и фильтруют нерастворимый остаток на плотный фильтр «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 или 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Дальнейшее определение никеля проводят двумя способами.

Аликвоту раствора от 5 до 20 см³ из мерной колбы вместимостью 500 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2,5 см³ раствора сегнетовой соли, 7,5 см³ раствора гидроксида натрия массовой концентрации 100 г/дм³ или насыщенного раствора углекислого натрия, 10 см³ раствора надсерноокислого аммония или раствора йода, 10 см³ щелочного раствора диметилглиоксима, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту раствора объемом от 1 до 2 см³ из мерной колбы вместимостью 250 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, приливают 1 см³ раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствором гидроксида натрия массовой концентрации 200 г/дм³, прибавляют 2,5 см³ раствора гидроксида натрия массовой концентрации 50 г/дм³, затем 2,5 см³ раствора надсерноокислого аммония, 2,5 см³ щелочного раствора диметилглиоксима, доливают водой до метки и перемешивают.

По истечении 15 — 20 мин измеряют оптическую плотность растворов при длине волны от 440 до 450 нм (в зависимости от типа прибора) в кювете толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

8.3.5 Обработка результатов измерений

8.3.5.1 Массовую долю никеля X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000} \quad (7)$$

где m_1 — масса никеля, найденная по градуировочному графику, мг;
 V — вместимость мерной колбы, см³;
 V_1 — объем аликвоты раствора, см³;
 m — масса навески черновой меди, г;
 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

8.3.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r , приведенных в таблице 4.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

8.3.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 4. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

8.4 Атомно-абсорбционный метод измерений массовой доли никеля

8.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный, включающий источник излучения на никель любого типа;
- компрессор воздушный;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- стаканы В-1-200 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- колбы мерные 1-25-2, 1-50-2; 1-100-2; 1-200-2, 1-250-2, 1-1000-2, 2-200-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1, 1:9;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1;
- медь по ГОСТ 859, раствор массовой концентрации 100 г/дм³: навеску меди массой 10 г растворяют при нагревании в 70 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, до удаления оксидов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки,
- никель по ГОСТ 849;
- растворы никеля известной концентрации.

8.4.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии никеля при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

8.4.3 Подготовка к выполнению измерений

8.4.3.1 Для построения градуировочного графика готовят растворы никеля известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации никеля 1 мг/см³ навеску никеля массой 1,0000 г растворяют при нагревании в 10 — 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают до влажных солей, охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 50 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают.

Такой же раствор может быть приготовлен следующим образом: 1,0000 г никеля растворяют в 10 — 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до влажных солей. Затем обрабатывают остаток два раза 10 — 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, каждый раз выпаривая до влажных солей. Охлаждают, остаток растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации никеля 0,1 мг/см³ 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной (или азотной кислотой), разбавленной 1:9, и перемешивают.

8.4.3.2 Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 100 см³ каждая помещают раствор Б или А в таком объеме, чтобы соблюдалась линейность градуировочных графиков в интервале определяемых массовых долей никеля, доливают до метки соляной (или азотной кислотой), разбавленной 1:9, и перемешивают.

Для построения градуировочного графика допускается использовать 3—7 градуировочных растворов, но не менее 3.

В градуировочные растворы приливают по 10 см³ раствора меди массовой концентрации 100 г/дм³ (для выравнивания содержания меди в градуировочных и исходных растворах).

8.4.4 Выполнение измерений

8.4.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

8.4.4.2 При определении никеля в азотнокислом растворе навеску черновой меди массой от 0,5 до 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в 10 — 15 см³ азотной кислоты. Если после растворения меди остался нерастворимый остаток черного цвета, к раствору приливают от 1 до 2 см³ соляной кислоты, упаривают до влажных солей, охлаждают, приливают от 10 до 20 см³ воды и кипятят до растворения солей. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 200, или 500 см³ (в зависимости от массы никеля), доливают водой до метки, перемешивают.

8.4.4.3 При определении никеля в солянокислом растворе навеску черновой меди массой от 0,5 до 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ смеси азотной и соляной кислот (в соотношении 3:1), накрывают часовым стеклом (крышкой) и растворяют при умеренном нагревании в течение 30 — 40 мин, затем стекло (крышку) снимают, обмывают водой над колбой и выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 5 — 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 100 или 200, или 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

8.4.4.4 Полученные растворы по 8.4.4.2 и 8.4.4.3 распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и регистрируют поглощение при длине волны 232,0 или 352,4 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — примерно 0,5 единиц. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или разворачивать горелку.

Массу никеля определяют по градуировочному графику.

8.4.4.5 Допускается использование электролита после выделения меди по 5.6.2.

Для этого часть электролита (в зависимости от массовой доли никеля) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и измеряют поглощение при длине волны 232,0 или 352,4 нм в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

8.4.5 Обработка результатов измерений

8.4.5.1 Массовую долю никеля X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V 100}{V_1 m 1000}, \quad (8)$$

где m_1 — масса никеля, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвоты раствора, см³;

m — масса навески черновой меди, г;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

8.4.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r , приведенных в таблице 4.

Если расхождение между результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

8.4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 4. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9 Методы измерений массовых долей золота и серебра

9.1 Область применения

В настоящем разделе установлены методы измерений массовых долей золота и серебра: пробирно-гравиметрический — при массовой доле золота от 0,5 до 500,0 г/т и массовой доле серебра от 10 до 10000 г/т, атомно-абсорбционный — при массовой доле золота от 10 до 300 г/т и массовой доле серебра от 100 до 4000 г/т.

9.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовых долей золота и серебра, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли золота	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 3$)	воспроизводимости R
От 0,5 до 1,0 включ.	0,4	0,3	0,5
Св. 1,0 » 2,5 »	0,7	0,6	1,0
» 2,5 » 4,0 »	0,9	0,8	1,3
» 4,0 » 6,0 »	1,1	0,9	1,5
» 6,0 » 9,0 »	1,2	1,0	1,7
» 9,0 » 14,0 »	1,4	1,2	2,0
» 14,0 » 20,0 »	1,6	1,4	2,2
» 20,0 » 25,0 »	1,6	1,6	2,3
» 25,0 » 30,0 »	1,8	1,8	2,5
» 30,0 » 35,0 »	2,0	2,0	2,8
» 35,0 » 40,0 »	2,2	2,2	3,1
» 40,0 » 45,0 »	2,4	2,4	3,4
» 45,0 » 55,0 »	2,5	2,6	3,6
» 55,0 » 70,0 »	2,8	2,8	3,9
» 70,0 » 85,0 »	3,0	3,1	4,3
» 85,0 » 100,0 »	3,4	3,4	4,8
» 100,0 » 115,0 »	3,7	3,7	5,2
» 115,0 » 130,0 »	4,0	4,0	5,6
» 130,0 » 150,0 »	4,5	4,5	6,3
» 150,0 » 180,0 »	5,0	5,0	7,0
» 180,0 » 225,0 »	5,5	5,5	7,7
» 225,0 » 275,0 »	6,0	6,0	8,4
» 275,0 » 340,0 »	6,4	6,5	9,1
» 340,0 » 400,0 »	7,0	7,0	9,8
» 400,0 » 450,0 »	7,4	7,5	10,5
» 450,0 » 500,0 »	8,0	8,0	11,2
» 500,0	9,9	10,0	14,0

Таблица 6

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли серебра	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 3$)	воспроизводимости R
От 10 до 20 включ.	5	4	7
Св. 20 » 50 »	9	8	13
» 50 » 100 »	19	16	27
» 100 » 200 »	24	20	34
» 200 » 300 »	26	22	37

Окончание таблицы 6

В граммах на тонну

Диапазон измерений массовой доли серебра	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 3$)	воспроизводимости R
Св. 300 до 400 включ.	28	24	40
» 400 » 500 »	31	26	44
» 500 » 600 »	33	28	47
» 600 » 700 »	35	30	50
» 700 » 800 »	39	33	55
» 800 » 900 »	42	36	60
» 900 » 1000 »	46	39	65
» 1000 » 1100 »	50	42	70
» 1100 » 1200 »	53	45	75
» 1200 » 1300 »	57	48	80
» 1300 » 1400 »	60	51	85
» 1400 » 1500 »	63	54	89
» 1500 » 1600 »	64	57	91
» 1600 » 1700 »	66	60	93
» 1700 » 1800 »	67	63	95
» 1800 » 1900 »	68	66	96
» 1900 » 2000 »	69	69	97
» 2000 » 2100 »	72	72	102
» 2100 » 2200 »	74	74	104
» 2200 » 2300 »	76	76	107
» 2300 » 2400 »	78	78	110
» 2400 » 2500 »	80	80	113
» 2500 » 2700 »	82	82	116
» 2700 » 2900 »	84	84	119
» 2900 » 3100 »	86	86	122
» 3100 » 3300 »	88	88	124
» 3300 » 3500 »	90	90	127
» 3500 » 3700 »	95	95	134
» 3700 » 4000 »	100	100	141
» 4000 » 5000 »	130	130	184
» 5000 » 6000 »	155	155	219
» 6000 » 7000 »	170	170	240
» 7000 » 10000 »	185	185	261
» 10000	210	210	297

9.3 Пробирно-гравиметрический метод измерений массовых долей серебра и золота

9.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- печь муфельную (плавильную) с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1000 °С;

ГОСТ Р 55685—2013

- печь купеляционную с температурой нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- изложницу чугунную или стальную;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001, 0,00001, 0,000001 г;
- молоток и наковальню стальные для отбивки свинцового сплава,
- молоток и наковальню стальные шлифованные для расковки королек;
- щипцы для шерберов;
- щипцы для капелей;
- тигли фарфоровые глазурованные по ГОСТ 9147;
- шерберы внутренним диаметром от 50 до 60 мм, высотой от 23 до 35 мм (при необходимости предварительно глазурованные);
- капли магнитовые, приготовленные из смеси, состоящей из 85 % порошка периклазового по ГОСТ 10360 марок ППИ 88 + ППИ 91, ППИ 92 (или других нормативных документов) или порошка магнетитового по ГОСТ 4689 и 15 % портландцемента по ГОСТ 10178 марки не ниже 400 (измельченных до размера частиц, проходящих через сито с сеткой 0,071 по ГОСТ 6613) с добавлением 10 % воды. Перед употреблением капли должны быть высушены.

П р и м е ч а н и е — Допускается изготовление капелей другого состава, обеспечивающих проведение измерений с установленной погрешностью;

- колбы Кн-2-750-29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
 - стаканы В-1-800 ТХС, В-1-1000 ТХС по ГОСТ 25336;
 - воронки В-100-150 ХС, В-150-230 ХС по ГОСТ 25336.
- При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1, 1:3, 1:4, 1:7, (проверенную на отсутствие хлорид ионов с раствором азотнокислого серебра. Если обнаружен хлорид ион, то кислоту перегоняют);
 - кислоту серную по ГОСТ 4204;
 - свинец по ГОСТ 3778 или другим нормативным документам;
 - соду кальцинированную по ГОСТ 5100;
 - кварц или стекло измельченное;
 - шихту для шерберной плавки, состоящую из двух весовых частей прокаленной буры и одной весовой части соды. На 10 кг шихты добавляют 3 кг кварца или измельченного стекла. На одну навеску анализируемой пробы расходуют от 6 до 8 г шихты;
 - фольгу свинцовую толщиной от 0,1 до 0,3 мм, изготовленную из свинца по ГОСТ 3778 (или другим нормативным документам);
 - золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам;
 - серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам;
 - ртуть (II) азотнокислую по ГОСТ 4520, раствор массовой концентрации 26 г/дм³;
 - натрий хлористый по ГОСТ 4233 и раствор массовой концентрации 20 г/дм³;
 - буру по ГОСТ 8429 (прокаленную);
 - свинец (II) уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, раствор массовой концентрации 200 г/дм³;
 - воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
 - фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
 - бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС.

9.3.2 Метод измерений

Метод основан на измерении массы золото-серебряного королька, полученного после шерберной плавки и купеляции свинцового сплава.

9.3.3 Выполнение измерений

9.3.3.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

9.3.3.2 Навеску черновой меди массой 25,00 или 50,00 г помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 750 см³ (800 см³), приливают от 30 до 35 см³ воды и от 10 до 20 см³ азотнокислой ртути, перемешивают до полной амальгамации всей стружки меди. Затем в колбу приливают от 100 до 125 см³ серной кислоты, при необходимости закрывают колбу стеклом (крышкой) и нагревают не менее 2 ч до растворения навески меди. Если цвет раствора изменился из темно-зеленого в светло-голубой, то растворение закончено. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 500 см³ и перемешивают до рас-

творения сернистой меди. Нагревают до кипения и приливают от 10 до 30 см³ раствора хлористого натрия и от 1 до 10 см³ раствора уксуснокислого раствора свинца, кипятят раствор в течение 5 — 10 мин, охлаждают и оставляют до коагуляции осадка.

Раствор фильтруют через двойной фильтр «белая» или «синяя лента», в конус которого вложено немного фильтробумажной массы, обмывают стенки колбы (стакана) водой, удаляют остатки осадка кусочком фильтра и присоединяют этот кусочек к основному осадку на фильтре и промывают осадок на фильтре и фильтр многократно горячей водой до удаления сернистой меди с фильтра. Фильтрат отбрасывают.

Фильтр с осадком переносят в шербер, высушивают, помещают в муфельную печь, высушивают и сжигают при температуре от 400 °С до 500 °С, для черновой меди марок МЧЗ — МЧ6 с повышенным содержанием примесей вышеуказанную операцию следует проводить при температуре 600 °С. Затем в шербер добавляют 30 г свинца, шихту для шерберной плавки, помещают в муфельную печь, нагретую до температуры от 950 °С до 1000 °С. Плавку первоначально ведут при закрытой дверце (заслонке) муфельной печи до полного расплавления пробы и появления «глаза» свинца. Затем дверцу (заслонку) муфельной печи при необходимости открывают и продолжают процесс окисления и шлакования при температуре не ниже 950 °С до полного закрытия свинцового блика («глаза») шлаком.

После этого содержимое шербера выливают в изложницу, охлаждают и отделяют сплав свинца от шлака. Придают сплаву форму кубика, помещают его на капель, предварительно нагретую до температуры от 950 °С до 980 °С, и выдерживают при закрытой дверце (заслонке) муфельной печи в течение 5 — 10 мин. Далее проводят купелирование при открытой дверце (заслонке) в течение 15 — 20 мин. Температура при этом должна быть не ниже 950 °С. Когда количество свинца останется незначительным, температуру повышают до 980 °С. В конце купелирования происходит бликование, а затем потемнение и затверждение золото-серебряного королька.

Затем капель извлекают из муфельной печи, охлаждают, очищают королек от приставших частичек капели, расплющивают на наковальне в пластинку, которую затем взвешивают. Полученная масса составляет сумму золота и серебра (m_3).

Пластинку помещают в фарфоровый тигель, куда предварительно наливают на 2/3 высоты тигля азотной кислоты, разбавленной 1:4 или 1:7, нагретой до температуры от 70 °С до 90 °С. Тигель нагревают в течение 15 — 20 мин (избегая кипения кислоты) до образования золотой корточкой темного цвета. Раствор сливают декантацией, приливают азотную кислоту, разбавленную 1:1, и нагревают в течение 15 — 20 мин.

При соотношении золота к серебру более 1:6 применяют азотную кислоту, разбавленную 1:4 или 1:7; при соотношении менее 1:6 растворение проводят сначала в азотной кислоте, разбавленной 1:3, а затем — в разбавленной 1:1.

При соотношении золота к серебру менее 1:3 к корольку добавляют металлическое серебро в количестве, дающем соотношение 1:6. Затем королек вместе с серебром заворачивают в свинцовую фольгу массой от 2 до 3 г и помещают в муфельную печь для купелирования. Полученный золото-серебряный королек обрабатывают азотной кислотой, как описано выше.

Золотую корточку промывают три раза декантацией горячей водой, сушат, прокалывают при температуре от 400 °С до 500 °С в течение 3 — 5 мин и после охлаждения взвешивают.

Массу серебра определяют по разности между массой королька (m_3) и массой золота (m_1).

Одновременно с измерением каждой серии проб черновой меди проводят контрольный опыт для определения поправки (далее — поправки КО) к результатам измерений, используя две контрольные пробы (при содержании серебра выше 200 г/т и при любом содержании золота). Контрольную пробу составляют из золота и серебра, взятых в количестве, приблизительно равном содержанию компонентов в анализируемых пробах, и проводят через все стадии измерений, начиная с процесса шерберования. Размещение контрольных проб — в начале и в конце серии проб черновой меди.

Результат поправки КО для золота (серебра) определяют, как среднеарифметическое значение двух полученных результатов измерений контрольных проб и учитывают с соответствующим знаком при расчетах результатов измерений пробы черновой меди.

Примечания

1 Серия проб — это количество проб, проанализированное в условиях повторяемости (без изменения лаборатории, оборудования, оператора).

2 Допускается изменять (увеличивать) периодичность определения поправки КО для золота и серебра на основании статистических данных о стабильности поправки КО на определение массовых долей золота и серебра.

3 При определении поправки КО для золота и серебра контрольный опыт с каждой серией проб для внесения поправки на загрязнение реактивов драгоценными металлами не проводят.

9.3.4 Обработка результатов измерений

9.3.4.1 Массовую долю золота X , г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 + m_2)1000}{m}, \quad (9)$$

где m_1 — масса золота, мг;

m_2 — поправка контрольного опыта для золота при проведении измерения контрольной пробы, мг;

m — масса навески черновой меди, г.

Массовую долю серебра X , г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_3 - m_1 + m_4)1000}{m}, \quad (10)$$

где m_3 — масса суммы золота и серебра, мг;

m_1 — масса золота, мг;

m_4 — поправка контрольного опыта для серебра при проведении измерения контрольной пробы, мг;

m — масса навески черновой меди, г.

9.3.4.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r , приведенных в таблицах 5 и 6.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

9.3.4.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 5 и 6. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9.4 Атомно-абсорбционный метод измерений массовых долей золота и серебра**9.4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы**

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрометр атомно-абсорбционный с пламенным атомизатором и источником излучения на золото и серебро;
- компрессор воздушный;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1050 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с дискретностью 0,0001 г;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- пропан-бутан по ГОСТ 20448;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- колбы Кн-2-100-19/26 ТХС, Кн-2-250-19/26 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-400 ТХС по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 1-100-2, 1-200-2, 1-1000-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.

При выполнении измерений применяют следующие материалы, растворы:

- кислоту азотную по ГОСТ 4461 (проверенную на отсутствие хлорид иона с раствором азотнокислого серебра), разбавленную 1:6;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 2:3 и 1:4, и растворы молярных концентраций 2 и 6 моль/дм³;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1;
- кислоту бромистоводородную по ГОСТ 2062;
- смесь азотной и бромистоводородной кислот в соотношении 1:1;
- бром по ГОСТ 4109;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;

- медь по ГОСТ 859, раствор массовой концентрации $0,2 \text{ г/дм}^3$ в растворе соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3 ;
- золото по ГОСТ 6835 или другим нормативным документам;
- растворы золота известной концентрации;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3 ;
- серебро по ГОСТ 6836 или другим нормативным документам;
- растворы серебра известной концентрации;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026, марок Ф, ФС.

9.4.2 Метод измерений

Метод основан на измерении атомного поглощения резонансной линии золота при длине волны $242,4 \text{ нм}$ и серебра при длине волны $328,1 \text{ нм}$ при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух.

9.4.3 Подготовка к выполнению измерений

9.4.3.1 При приготовлении раствора меди массовой концентрации $0,2 \text{ г/дм}^3$ навеску меди массой 40 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3 , приливают 100 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции выделения оксидов азота к раствору приливают 100 см^3 смеси азотной и бромистоводородной кислот в соотношении 1:1 или десять капель брома и выдерживают без нагревания от 10 до 15 мин. Упаривают раствор до объема от 3 до 5 см^3 , приливают 30 см^3 соляной кислоты и снова выпаривают до влажных солей. Помещают раствор в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3 и перемешивают.

9.4.3.2 Для построения градуировочного графика готовят растворы золота известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации золота $0,1 \text{ мг/см}^3$ навеску золота массой $0,1000 \text{ г}$ растворяют при нагревании в объеме от 10 до 15 см^3 смеси соляной и азотной кислот, добавляют $0,1 \text{ г}$ хлористого натрия, от 2 до 3 см^3 соляной кислоты и выпаривают до влажных солей. После охлаждения приливают от 60 до 80 см^3 воды, переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 2:3, и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации золота $0,01 \text{ мг/см}^3$ 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:4, и перемешивают.

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают: 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 и 30 см^3 раствора Б и раствор меди, в количестве, соответствующем взятой навеске пробы, доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/см^3 и перемешивают. Полученные растворы содержат 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 и $3,0 \text{ мкг/см}^3$ золота.

П р и м е ч а н и е — Концентрации градуировочных растворов золота носят рекомендательный характер и зависят от характеристик используемого атомно-абсорбционного спектрометра, интервала определяемых концентраций. Для построения градуировочного графика допускается использовать 3 — 7 градуировочных растворов, но не менее 3.

9.4.3.3 Для построения градуировочного графика готовят растворы серебра известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации серебра 1 мг/см^3 навеску серебра массой $1,0000 \text{ г}$ растворяют при нагревании в 30 см^3 азотной кислоты. Затем приливают 25 см^3 воды, от 100 до 120 см^3 соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доливают до метки раствором соляной кислоты 6 моль/дм^3 и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации серебра $0,1 \text{ мг/см}^3$ 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/дм^3 и перемешивают.

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают соответственно: 1,5; 3,0; 5,0; 7,0 и 10 см^3 раствора Б; 2,0 и $4,0 \text{ см}^3$ раствора А и доливают до метки раствором соляной кислоты 2 моль/дм^3 и перемешивают.

Для построения градуировочного графика приготовленные растворы распыляют в пламени ацетилен-воздух, или пропан-бутан-воздух, как указано в 9.4.4.2

9.4.4 Выполнение измерений

9.4.4.1 Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — в соответствии с разделом 4.

9.4.4.2 Навеску черновой меди массой от 1 до 5 г (в зависимости от массовой доли золота и серебра) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, накрывают колбу покровным стеклом (крышкой) и оставляют без нагревания до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота. Затем раствор нагревают и выпаривают до влажных солей. Приливают от 30 до 50 см³ соляной кислоты молярной концентрацией 2 моль/дм³, нагревают до растворения солей, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки этой же кислотой.

Полученные растворы распыляют в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и регистрируют поглощение при длинах волн для золота — 242,8 нм и для серебра — 328,1 нм.

Условия измерения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массы золота и серебра определяют по градуировочным графикам.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднеарифметическое значение. При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора. Рекомендованное максимальное значение измеряемой абсорбции — примерно 0,5 единиц. В случае необходимости для уменьшения ее значения допускается проводить измерения при менее чувствительной длине волны или разворачивать горелку.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику.

9.4.5 Обработка результатов измерений

9.4.5.1 Массовую долю золота или серебра X , г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V}{m}, \quad (11)$$

где m_1 — массовая концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески черновой меди, г.

9.4.5.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных определений при условии, что разность между наибольшим и наименьшим результатами в условиях повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений предела повторяемости r , приведенных в таблицах 5 и 6.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

9.4.5.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 5 и 6. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

10 Метод измерений массовой доли мышьяка

10.1 Область применения

В настоящем разделе установлен фотометрический метод измерений массовой доли мышьяка в диапазоне от 0,0010 % до 0,50 %.

10.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений массовой доли мышьяка, значения пределов повторяемости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ должны соответствовать значениям, приведенным в таблице 7.

Т а б л и ц а 7

В процентах

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0007	0,0005	0,0010
Св. 0,0030 » 0,0050 »	0,0011	0,0008	0,0016
» 0,0050 » 0,0100 »	0,0021	0,0015	0,0030

Окончание таблицы 7

В процентах

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Характеристика погрешности измерений $\pm \Delta$	Предел	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
Св. 0,010 до 0,030 включ.	0,004	0,003	0,006
» 0,030 » 0,100 »	0,007	0,005	0,012
» 0,10 » 0,30 »	0,04	0,03	0,06
» 0,30 » 0,50 »	0,07	0,05	0,010

10.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- прибор для отгонки мышьяка;
- спектрофотометр или фотометр фотоэлектрический со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны от 630 до 670 или 750 нм;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- колбы мерные 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1-100 ТХС, В-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461, разбавленную 1:1;
- кислоту соляную особой чистоты по ГОСТ 14261 или кислоту соляную по ГОСТ 3118 (очищенную от мышьяка), разбавленную 1:1;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1, и раствор молярной концентрации 2 моль/дм³;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрации 10 г/дм³;
- гидразин серноокислый, раствор массовой концентрации 1,5 г/дм³;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 100 г/дм³;
- калий бромистый по ГОСТ 4160;
- бром по ГОСТ 4109;
- реакционную смесь;
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

10.4 Метод измерений

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного мышьяковомолибденового соединения после отделения мышьяка от меди и мешающих элементов путем его отгонки в виде трихлорида мышьяка.

10.5 Подготовка к выполнению измерений

10.5.1 При приготовлении раствора молибденовокислого аммония массовой концентрации 10 г/дм³ навеску соли массой 10 г растворяют в растворе серной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм³, раствор фильтруют, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

10.5.2 При приготовлении реакционной смеси в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ раствора молибденовокислого аммония и 5 см³ раствора гидразина, доливают до метки водой и перемешивают. Смесь готовят непосредственно перед применением.

10.5.3 Для построения градуировочного графика готовят растворы мышьяка известной концентрации.