27308-87

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

ГОСТ 27308—87
(СТ СЭВ 5498—86)

Издание официальное

Цена 3 коп.

gost.e-ecolog.ru

...ВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

УДК 622.341.2:546.715.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения свинца

Manganese ores, concentrates and agglomerates. Methods for determination of lead

ГОСТ 27308—87

(СТ СЭВ 5498—86)

ОКСТУ 0730

Срок действия с 01.01.88
до 01.01.98

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает атомно-абсорбционный метод определения свинца при массовой доле от 0,005 до 1 % и полярографический метод при массовой доле от 0,01 до 1 %.

При возникновении разногласий в оценке качества марганцевых руд, концентратов и агломератов по показателю «массовая доля свинца» определение проводят полярографическим методом.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0—77.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения свинца в пламени воздух — ацетилен при длине волны 283,3 нм. Пробу разлагают растворением в соляной кислоте с окислением азотной кислотой и последующим доплавлением нерастворимого остатка со смесью углекислого натрия и борной кислоты.

2.1. Средства анализа

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для свинца.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру не менее 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена
© Издательство стандартов, 1987

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82 (не менее 99,95 %).

Железо карбонильное ос. ч.

Свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,9 %).

Смесь для сплавления: тщательно перемешивают натрий углекислый безводный с борной кислотой в соотношении 3 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 4.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Фоновый раствор: 12,5 г металлического марганца и 1,25 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 1500 см^3, прибавляют 625 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, 25 см^3 азотной кислоты и нагревают до полного растворения. Затем добавляют 18,75 г углекислого натрия, 6,25 г борной кислоты, предварительно растворенных в воде, перемешивают и нагревают до удаления углекислого газа. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартные растворы свинца

Раствор А: 1,0000 г металлического свинца растворяют в 30 см^3 азотной кислоты, раствор нагревают до полного удаления окислов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г свинца.

Раствор Б: 25 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г свинца.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, смачивают водой, приливают 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до растворения основной массы навески, добавляют воду по мере ее выпаривания. Затем добавляют 2 см^3 азотной кислоты, нагревают до полного удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха. Добавляют 10 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток в стакане растворяют в 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, добавляют 20 см^3 теплой воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Остаток со стенок стакана удаляют стеклянной палочкой с резиновым наконечником и обмывают стенки стакана во-

дой. Фильтр с остатком промывают пять-шесть раз соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, и три-четыре раза теплой водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 550—600 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток двумя — тремя каплями воды, добавляют 1 см³ серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и раствор выпаривают досуха. Нагревают остаток при 550—600 °С до полного удаления паров серного ангидрида. Тигель с остатком охлаждают, добавляют 1 г смеси для сплавления и сплавляют при 900—1000 °С в течение 15 мин. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до растворения плава. Тигель извлекают из стакана, обмывают его водой (объем раствора не должен превышать 50 см³). Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор, если необходимо, фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают фильтр три-четыре раза теплой соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, и водой. Фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

2.2.2. Для внесения поправки на содержание свинца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Для приготовления раствора контрольного опыта навески 0,5 г металлического марганца и 0,05 г карбонильного железа растворяют в 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и далее проводят анализ, как указано в п. 2.2.1.

2.2.3. После прогрева горелки спектрофотометра в течение 10 мин и получения стабильных показаний раствор вводят в пламя воздух — ацетилен и измеряют абсорбцию свинца при длине волны 283,3 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое полученных значений.

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта находят массу свинца по градуировочному графику или методом сравнения.

2.2.4. *Построение градуировочного графика*

2.2.4.1. При массовой доле свинца до 0,1 % в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 14,0 и 20,0 см³ стандартного раствора свинца Б, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00040; 0,00070 и 0,0010 г свинца. Во все колбы

добавляют по 40 см³ раствора фона, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 2.2.3.

2.2.4.2. При массовой доле свинца более 0,1 % в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³ приливают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см³ стандартного раствора свинца А, что соответствует 0,0010; 0,0025; 0,0050; 0,0075 и 0,010 г свинца. Во все колбы добавляют по 40 см³ раствора фона, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 2.2.3.

2.2.4.3. Раствор шестой колбы, не содержащий стандартного раствора свинца, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемого прибора, то регламентированный диапазон содержания свинца в пробах (п. 2.2.1) и растворах для построения градуировочных графиков (п. 2.2.4) является рекомендуемым.

2.2.4.4. Для приготовления раствора сравнения в три мерных колбы вместимостью 100 см³ помещают стандартный раствор свинца А или Б в соответствии с предполагаемым содержанием свинца в анализируемой пробе, добавляют по 40 см³ раствора фона, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 2.2.3.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю свинца (X) в процентах при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса свинца в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета содержания свинца на содержание его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 22772.1—77, %.

2.3.2. Массовую долю свинца (X_1) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot A \cdot K}{m \cdot A_1} \cdot 100,$$

где m_2 — масса свинца в растворе сравнения, г;

A — значение абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта;

m — масса навески пробы, г;

A_1 — значение абсорбции раствора сравнения за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта;

K — коэффициент пересчета содержания свинца на содержание его в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3. Допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля свинца, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01 включ.	0,003
Св. 0,01 » 0,02 »	0,005
» 0,02 » 0,05 »	0,007
» 0,05 » 0,1 »	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,03
» 0,5 » 1 »	0,04

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на определении свинца по величине диффузионного тока электровосстановления в интервале потенциалов от —0,4 до —0,7 В по отношению к ртутному аноду на фоне буферного раствора уксуснокислого аммония или лимонной кислоты. Пробу разлагают в соляной кислоте в присутствии хлористого гидроксиламина с последующим доплавлением нерастворимого остатка с углекислым натрием.

3.1. Средства анализа

Полярограф любой марки, обеспечивающий необходимую чувствительность.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157—79 или азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

Свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,9 %).

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456—79.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 9.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,67 или 1,51 г/см³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652—69, раствор 500 г/дм³.

Буферный раствор с pH от 6,0 до 6,2:

500 г уксуснокислого аммония растворяют в 400 см³ воды, добавляют 60 см³ уксусной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартные растворы свинца

Раствор А: 1,0000 г металлического свинца помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ хлорной кислоты и нагревают до полного растворения. Раствор выпаривают до появления паров хлорной кислоты, охлаждают, добавляют 50 см³ воды и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,001 г свинца.

Раствор Б: 100 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,0001 г свинца.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 10 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения основной массы навески. Раствор выпаривают до влажных солей, добавляют 10 см³ хлорной кислоты и нагревают до появления паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 100 см³ воды, 1 г хлористого гидроксиламина и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр с остатком промывают два-три раза соляной кислотой, разбавленной 1:9, затем восемь—десять раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 550—600°С. Тигель охлаждают, смачивают остаток двумя-тремя каплями воды, прибавляют три-четыре капли хлорной кислоты, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты, раствор выпаривают досуха и осторожно прокаливают остаток при 400—500°С. Тигель с остатком охлаждают, прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при 950—1000°С в течение 20 мин. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 30 см³ воды и 5 см³ соляной кислоты и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой. Раствор выпаривают до на-

чала выделения солей, добавляют 20 см³ воды и нагревают до растворения. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Объединенный раствор выпаривают до объема 50 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ при массовой доле свинца до 0,1 % или вместимостью 200 см³ при массовой доле свинца более 0,1 %, добавляют либо 10 или 20 см³ теплого буферного раствора, либо 38 или 76 см³ раствора лимонной кислоты в зависимости от разбавления, охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки и перемешивают.

3.2.2. Часть раствора переносят в полярографическую ячейку, продувают аргоном или азотом в течение 10 мин и снимают полярограмму в интервале потенциалов от —0,4 до —0,7 В по отношению к ртутному аноду.

3.2.3. Для внесения поправки на содержание свинца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению высоты волны анализируемого раствора, за вычетом значения высоты волны раствора контрольного опыта, находят массу свинца по градуировочному графику или методом сравнения.

3.2.4. *Построение градуировочного графика*

3.2.4.1. При массовой доле свинца от 0,01 до 0,1 % в пять из шести стаканов вместимостью 250 см³ помещают 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10,0 см³ стандартного раствора свинца Б, что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007 и 0,001 г свинца. Во все стаканы добавляют по 10 см³ соляной кислоты, по 10 см³ хлорной кислоты и далее продолжают в соответствии с п. 3.2.1, исключая операцию доплавления нерастворимого остатка.

3.2.4.2. При массовой доле свинца от 0,1 до 1 % в шесть из семи стаканов вместимостью 250 см³ помещают 1,0; 3,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора свинца А, что соответствует 0,001; 0,003; 0,006; 0,008; 0,010 и 0,012 г свинца. Во все стаканы добавляют по 10 см³ соляной кислоты, по 10 см³ хлорной кислоты и далее продолжают в соответствии с п. 3.2.1, исключая операцию доплавления нерастворимого остатка.

3.2.4.3. Раствор, не содержащий стандартного раствора свинца, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По найденным значениям высоты волны растворов для градуировочного графика за вычетом значения высоты волны раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

3.2.4.4. Для приготовления раствора сравнения в три стакана вместимостью 250 см³ помещают стандартный раствор свинца А или Б в соответствии с предполагаемым содержанием его в пробе, добавляют по 10 см³ соляной кислоты, по 10 см³ хлорной кис-

лоты и далее продолжают анализ в соответствии с пп. 3.2.1—3.2.2.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю свинца (X) в процентах при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса свинца в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета содержания свинца на содержание его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K=\frac{100}{100-W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 22772.1—77, %.

3.3.2. Массовую долю свинца (X_1) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_1=\frac{m_2(h_1-h) \cdot K}{m(h_2-h)} \cdot 100,$$

где m_2 — масса свинца в растворе сравнения, г;

h_1 — высота волны свинца, полученная для анализируемого раствора, мм;

h — высота волны свинца, полученная для раствора контрольного опыта, мм;

m — масса навески пробы, г;

h_2 — высота волны свинца, полученная для раствора сравнения, мм;

K — коэффициент пересчета содержания свинца на содержание его в сухом материале, вычисленный как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать значений, указанных в таблице.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН МИНИСТЕРСТВОМ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР**

ИСПОЛНИТЕЛИ

Л. В. Камаева, канд. хим. наук (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 7 мая 1987 г. № 1529**

3. **Срок первой проверки 1992 г.**
Периодичность проверки 5 лет.

4. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 5498—86, ИСО 4300—84 в части 4 (полярографический метод Б)**

5. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

6. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 61—75	3.1
ГОСТ 83—79	2.1, 3.1
ГОСТ 3117—78	3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1
ГОСТ 3652—69	3.1
ГОСТ 3778—77	2.1, 3.1
ГОСТ 4204—77	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1
ГОСТ 5456—79	3.1
ГОСТ 5457—75	2.1
ГОСТ 6008—82	2.1
ГОСТ 6563—75	2.1, 3.1
ГОСТ 9293—74	3.1
ГОСТ 9656—75	2.1
ГОСТ 10157—79	3.1
ГОСТ 10484—78	2.1, 3.1
ГОСТ 22772.0—77	1.1

Редактор *Р. С. Федорова*
ческий редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Т. И. Кононенко*

gost.e-ecolog.ru

Сдано в наб. 28.05.87 Подп. в печ. 17.07.87 0,75 усл. п. л. 0,75 усл. кр.-отт. 0,61 уч.-изд. л.
Тир. 6000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 793