УДК 669.26:543.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

Методы определения цинка, свинца и висмута

Metallic chrome.
Methods for determination of zinc, lead and bismuth

ГОСТ 13020.11—85

(СТ СЭВ 4512—84)

Взамен ГОСТ 13020.11—75

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1414 срок действия установлен

с 01.07.86
до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает полярографический метод определения в металлическом хроме цинка, свинца и висмута (при массовой доле цинка — от 0,001 до 0,012 %, свинца — от 0,0002 до 0,0012 %, висмута — от 0,0002 до 0,0006 %) и атомно-абсорбционный метод определения свинца (при массовой доле свинца от 0,0002 до 0,0012 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4512—84.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916—79.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на способности свинца, цинка и висмута восстанавливаться на ртутном капающем электроде при потенциале пика для свинца — минус 0,51 В, для цинка — минус 1,17 В относительно анодной ртути на фоне раствора фосфорной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³, для висмута — минус 0,09 В относи-

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

gost.e-ecolog.ru

тельно анодной ртути на фоне раствора соляной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Свинец, цинк и висмут отделяют от основы, сорбируя их хлоркомплексы на слабоосновном аниоците из раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³.

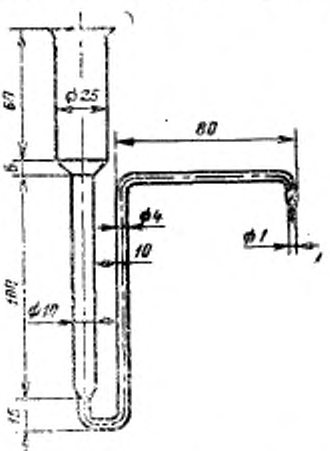
Десорбируют цинк — раствором соляной кислоты молярной концентрацией 0,65 моль/дм³; свинец — раствором соляной кислоты молярной концентрацией 0,02 моль/дм³; висмут — раствором азотной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменнотоковый или осциллографический любого типа.

Ионнообменная колонка (см. чертеж), наполненная слабоосновным анионитом типа АН-31 в хлороформе с размером зерна 0,2—0,3 мм.

Анионит готовят следующим образом. 10 г анионита типа АН-31 замачивают водой. Через сутки воду сливают, анионит помещают на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе. Высушенный анионит просеивают через сита со сторонами ячеек в свету 0,4 и 0,2 мм. Фракцию, прошедшую через сито со стороной ячейки в свету 0,2 мм и оставшуюся на сите со стороной ячейки в свету 0,4 мм, отбрасывают. Фракцию, оставшуюся на сите со стороной ячейки в свету 0,2 мм, замачивают на 12 ч в насыщенном растворе хлористого натрия так, чтобы уровень раствора над слоем анионита был от 8 до 10 см. Далее анионит замачивают последовательно в соляной кислоте (1:1) для удаления ионов железа (контроль роданидом аммония), затем в воде. После декантации воды анионит обрабатывают раствором гидроокиси натрия до отрицательной реакции на хлор-ион (контроль азотнокислым серебром). Затем промывают анионит водой до нейтральной реакции и переносят в колонку, в нижней части которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным, без пузырьков воздуха.



После заполнения колонки через нее со скоростью 1 см³/мин пропускают 200 см³ раствора соляной кислоты $c(HCl)=2$ моль/дм³,

100 см³ воды и вновь 100 см³ раствора соляной кислоты той же концентрации. После этого колонка готова к применению.

Скорость вытекания растворов при сорбции и десорбции регулируется столбом жидкости над слоем анионита.

Баллон с аргоном, водородом или азотом, не содержащими кислорода.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 2:1 и растворы молярной концентрацией 0,02; 0,65; 1; 2 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 или по ГОСТ 4461—77 и раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78 или по ГОСТ 4204—77 и раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Кислота хлорная 42 или 57 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80, не содержащая свинец и цинк, раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Анионит типа АН-31 в хлороформе с размером зерна 0,2—0,3 мм.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, насыщенный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 5 %-ный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Свинец металлический.

Стандартные растворы свинца:

раствор А: 0,1000 г свинца растворяют в 20 см³ азотной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе А равна 0,0001 г/см³;

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе Б равна 0,00001 г/см³;

раствор В: 50 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе В равна 0,000002 г/см³.

Висмут металлический.

Стандартные растворы висмута:

раствор А: 0,1000 г висмута растворяют в 20 см³ азотной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе А равна 0,0001 г/см³;

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, добавляют 2 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 г/см³;

раствор В: 50 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе В равна 0,000002 г/см³.

Цинк металлический.

Стандартные растворы цинка:

раствор А: 0,2000 г цинка растворяют в 15 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе А равна 0,0002 г/см³;

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе Б равна 0,00002 г/см³.

Стандартные растворы Б и В свинца и висмута, а также стандартный раствор Б цинка готовят перед применением.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 2,0 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 30 см³ соляной кислоты (2:1), окисляют раствором перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Соли растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты $c(HCl)=2$ моль/дм³. Раствор охлаждают и заливают через воронку с быстрофильтрующим фильтром в колонку с анионитом, предварительно промытую соляной кислотой той же концентрации. Раствор пропускают через слой сорбента со скоростью 0,5 см³/мин. Вытекающий из колонки раствор отбрасывают. Затем колонку промывают 200 см³ раствора соляной кислоты $c(HCl)=2$ моль/дм³ со скоростью 1 см³/мин. Когда последняя порция кислоты достигнет верхнего уровня анионита, последовательно, со скоростью 1 см³/мин десорбируют цинк, свинец, висмут, как указано в табл. 1

Таблица 1

Десорбируемый элемент	Условия десорбции		
	Применяемая кислота	Молярная концентрация раствора, моль/дм³	Объем, см³
Цинк	Соляная	0,65	175—200
Свинец	Соляная	0,02	200
Висмут	Азотная	1	300

Элюаты, содержащие цинк и свинец, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 1 см³ азотной кислоты, 2—3 см³ хлорной кислоты и нагревают до выделения ее паров. Охлаждают,

обмывают стенки стакана водой и выпаривание повторяют. Растворы охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ раствором ортофосфорной кислоты. Доливают до метки этим же раствором и перемешивают.

Элюат, содержащий висмут, выпаривают до малого объема, переносят в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если раствор темнеет, добавляют по каплям азотную кислоту в момент выделения паров серной кислоты. Операцию повторяют до осветления раствора. Раствор охлаждают. Стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Стакан охлаждают и его содержимое переносят раствором соляной кислоты $c(HCl)=1$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

Для удаления кислорода воздуха из исследуемых растворов через эти растворы продувают аргон (водород или азот) в течение 5 мин и полярографируют висмут, свинец и цинк соответственно при потенциалах пика минус 0,09 В, минус 0,51 В, минус 1,17 В по отношению к анодной ртути. Режим полярографирования — переменнотоковый или осциллографический.

2.3.2. Массу свинца, цинка и висмута в испытуемом растворе определяют либо методом сравнения со стандартными растворами, либо методом градуировочного графика, либо методом добавок.

2.3.2.1. При применении метода сравнения в зависимости от массовой доли свинца, цинка, висмута в испытуемом растворе определяют соответствующие объемы стандартных растворов В для свинца и висмута и стандартного раствора Б — для цинка.

Отобранные объемы стандартных растворов помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты (2:1), 1—2 см³ раствора перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.3.2.2. При применении метода градуировочного графика в семь стаканов из восьми вместимостью по 250 см³ помещают 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора В свинца, 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора Б цинка и 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В висмута, что соответствует 0,000004; 0,000006; 0,000008; 0,000012; 0,000016; 0,00002 и 0,000024 г свинца, 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,0002 и 0,00024 г цинка и 0,000004; 0,000005; 0,000006; 0,000007; 0,000008; 0,00001 и 0,000012 г висмута.

В каждый из восьми стаканов приливают 30 см³ соляной кислоты (2:1), 1—2 см³ раствора перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Раствор восьмого стакана, не содержащий стандартных растворов, служит для проведения контрольного опыта на содержание свинца, цинка и висмута в реактивах.

2.3.2.3. При применении метода добавок к одной из двух навесок пробы добавляют такое количество стандартных растворов свинца, цинка и висмута, чтобы высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора, составляла не более двукратной высоты пика, полученного при полярографировании раствора пробы. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю цинка, свинца и висмута (X) в процентах в зависимости от метода определения его в растворе пробы вычисляют по формулам:

Для метода сравнения

$$X = \frac{h \cdot m_1}{h_1 \cdot m} \cdot 100,$$

где h — высота пика, полученного при полярографирозании раствора пробы, мм;

m_1 — масса свинца, цинка, висмута в стандартном растворе, взятом для полярографирования, г;

h_1 — высота пика полученного при полярографировании стандартного раствора свинца, цинка, висмута, мм;

m — масса навески, г.

Для метода градуировочного графика

$$X = \frac{m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_2 — масса свинца, цинка или висмута в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

Для метода добавок

$$X = \frac{h \cdot m_3}{(h_2 - h) \cdot m} \cdot 100,$$

где h — высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы, мм;

m_3 — масса свинца, цинка, висмута, добавленного к навеске пробы, г;

h_2 — высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора свинца, цинка и висмута, мм;

m — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля цинка, свинца, висмута (нажого), %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0004
» 0,001 » 0,002 »	0,001
» 0,002 » 0,005 »	0,002
» 0,005 » 0,012 »	0,003

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении поглощения излучения свободными атомами свинца, образующимися при введении раствора в графитовый атомизатор, при длине волны 283,3 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, снабженный графитовым атомизатором.

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

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 или по ГОСТ 4461—77.

Хром электролитический.

Свинец металлический.

Стандартные растворы свинца:

раствор А: 0,1000 г свинца растворяют в 30 $см^3$ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе А равна 0,0001 $г/см^3$;

раствор Б: 5 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе Б равна 0,00001 $г/см^3$;

раствор В: 5 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе Б равна 0,000001 $г/см^3$.

Растворы Б и В готовят перед применением.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г при массовой доле свинца до 0,0005 % и 0,25 г — при массовой доле свинца свыше 0,0005 % помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески, затем приливают 5 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают

раствор до влажных солей. Часовое стекло снимают, обмывают стенки стакана водой, приливают 5 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 3 см³ азотной кислоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть полученного раствора, равную 0,02 см³, вводят в графитовую кювету и измеряют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства по следующему режиму: высушивание—при температуре 100 °С в течение 10 с, термическое разложение — при температуре 700—800 °С в течение 10 с, атомизация — при температуре 2100 °С в течение 10 с, поток инертного газа (аргона) — минимальный с отключением на период атомизации.

Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. После вычитания величины поглощения излучения раствора контрольного опыта из величины поглощения излучения раствора пробы находят концентрацию свинца в растворе пробы по градуировочному графику.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В пять стаканов из шести вместимостью по 250 см³ помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000001; 0,0000015; 0,000002; 0,0000025 и 0,000003 г свинца. Во все стаканы помещают по 0,5 г электролитического хрома при массовой доле свинца до 0,0005 % и 0,25 г — при массовой доле свинца свыше 0,0005 %, приливают по 20 см³ соляной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.1. Раствор шестого стакана, не содержащий стандартного раствора В, служит для проведения контрольного опыта на содержание свинца в реактивах.

По полученным значениям поглощения излучения и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю свинца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где c — концентрация свинца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 13020.11—85 Хром металлический. Методы определения цинка, свинца и висмута

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.10.86 № 3086 срок введения установлен

с 01.07.87

Вводную часть после слов «(при массовой доле свинца от 0,0002 до 0,0012 %)» дополнить словами: «и атомно-абсорбционный метод определения цинка (при массовой доле цинка от 0,001 до 0,012 %)».

Пункты 2.1, 3.2. Заменить ссылки: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84.

Стандарт дополнить разделом — 4:

«4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении величины поглощения излучения цинка при длине волны 213,4 нм в пламени воздух-ацетилен с предварительным растворением навески в смеси соляной и азотной кислот.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Лампа для определения цинка.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Хром электролитический с массовой долей цинка не более $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 или по ГОСТ 4461—77.

Цинк металлический по ГОСТ 3640—79.

Стандартные растворы цинка

раствор А: 0,1000 г цинка растворяют в 20 см³ соляной кислоты (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе А равна 0,0002 г/см³.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе Б равна 0,00005 г/см³.

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

Массовая концентрация цинка в растворе В равна 0,000005 г/см³.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г при массовой доле цинка до 0,005 % и 0,25 г при массовой доле цинка свыше 0,005 % помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, нагревают до растворения навески, затем приливают 5 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют в 5 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей.

Затем приливают 5 см³ соляной кислоты, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

(Продолжение см. с. 62)

Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 4.3.1 с добавлением 0,5 г или 0,25 г электролитического хрома.

4.3.3. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи колб вместимостью по 50 см³ последовательно отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В. Раствор седьмой колбы служит контрольным опытом на загрязнение реактивов цинком.

Во все семь колб в зависимости от массовой доли цинка прибавляют 0,25 г или 0,5 г хрома электролитического. Затем приливают 5 см³ соляной кислоты и далее анализ проводят, как указано в п. 4.3.1.

4.3.4. Величину поглощения излучения (оптическую плотность) цинка измеряют параллельно в растворе пробы и контрольного опыта, в растворах для построения градуировочного графика, в растворе стандартного образца при длине волны 213,4 нм в пламени воздух-ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения оптической плотности раствора, не содержащего стандартный раствор цинка, из значений оптической плотности растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им содержаниям цинка.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят концентрацию цинка в растворе пробы по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом металлического хрома, проведенным через весь ход анализа.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю цинка (X) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где c — массовая концентрация цинка в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

4.4.2. Массовую долю цинка (X_1) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C(D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где C — массовая доля цинка в стандартном образце, %;

D — оптическая плотность анализируемого раствора металлического хрома;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

(ИУС № 1 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru