УДК 669.55 : 543.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ЦИНКОВЫЕ

Методы определения свинца

Zinc alloys. Methods for the determination of lead

ГОСТ 25284.4—82

(СТ СЭВ 2932—81)

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 мая 1982 г. № 2159 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный, полярографический и фотометрический методы определения свинца при массовой доле его от 0,002 до 0,05%.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2932—81.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25284.0—82.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте с добавлением раствора перекиси водорода и измерении атомной абсорбции свинца в пламени ацетилен—воздух при длине волны 283,3 или 217,0 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для свинца.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 1 : 1 и 2 н.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30%-ный раствор.

Свинец металлический по ГОСТ 3778—77.

gost.e-ecolog.ru

Стандартные растворы свинца.

Раствор А: 0,5000 г свинца растворяют в 20 см³ раствора азотной кислоты, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,5 мг свинца.

Раствор Б: 20 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ 2 н. раствора соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг свинца.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 5 г помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 50 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1). После растворения добавляют 5 см³ раствора перекиси водорода и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Отмеряют 50 см³ раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют атомную абсорбцию свинца в пламени ацетилен—воздух при длине волны 283,3 или 217,0 нм параллельно с растворами для построения градуировочного графика и раствором контрольного опыта.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в восемь из девяти мерных колб вместимостью по 100 см³ вводят: 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 см³ стандартного раствора Б. В каждую колбу добавляют по 10 см³ 2 н. раствора соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию свинца в пламени ацетилен—воздух при длине волны 283,3 или 217,0 нм непосредственно перед и после измерения абсорбции свинца в растворе пробы.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C_1 — концентрация свинца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — концентрация свинца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем мерной колбы для приготовления окончательного раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, соответствующая отобранной части раствора, г.

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

Массовая доля свинца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,006	0,0007
Св. 0,006 „ 0,015	0,002
„ 0,015 „ 0,05	0,003

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте с добавлением раствора перекиси водорода и полярографическом определении свинца в пределах потенциалов от минус 0,3 до минус 0,6 по отношению к насыщенному каломельному электроду.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и раствор 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1 : 3.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30%-ный раствор.

Калий хлорнокислый ($KClO_3$) раствор, насыщенный при комнатной температуре.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72, 96%-ный.

Салицилальдоксим, раствор: 4 г салицилальдоксима растворяют в 40 $см^3$ этилового спирта и перемешивают, добавляют 50 $см^3$ воды, нагретой до температуре 80°С.

Раствор для промывания: 5 $см^3$ раствора салицилальдоксима разбавляют водой до объема 1000 $см^3$.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

Свинец металлический по ГОСТ 3778—77.

Стандартные раствора свинца.

Раствор А: 0,5000 г свинца помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в 20 $см^3$ раствора азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг свинца.

Раствор Б: 10 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг свинца.

3.3. Проведение анализа

Навеску пробы массой 5 г помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 50 см³ раствора соляной кислоты. После растворения пробы добавляют 5 см³ раствора перекиси водорода и выпаривают до сиропообразного состояния. При массовой доле меди до 0,05% добавляют 5 см³ воды, встряхивают до полного растворения, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают. При массовой доле меди свыше 0,05% добавляют 125 см³ воды и нагревают до полного растворения солей. В зависимости от содержания меди добавляют 10—50 см³ раствора салицилальдоксима и оставляют на 30 мин, периодически перемешивая раствор. Затем осадок фильтруют и промывают несколько раз раствором для промывания. Фильтрат упаривают до объема 30 см³, охлаждают, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, промывая стакан 20 см³ воды, и экстрагируют дважды, добавляя по 25 см³ хлороформа и встряхивая каждый раз по 1 мин. Органический слой отбрасывают, а водный переносят в стакан вместимостью 100 см³ и выпаривают до сиропообразного состояния. Добавляют 2,5 см³ раствора хлорнокислого калия, стакан накрывают часовым стеклом и выпаривают до сиропообразного состояния (не выпаривать досуха). Добавляют 2,5 см³ раствора хлорнокислого калия и выпаривание повторяют. Затем снимают часовое стекло, обмывают его водой, добавляют 5 см³ соляной кислоты и выпаривают до сиропообразного состояния. Вновь добавляют 5 см³ соляной кислоты и выпаривание повторяют. Добавляют 5 см³ воды, встряхивают до полного растворения, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Часть раствора переносят в ячейку полярографа, продувают азот в течение 10 мин и при соответствующей чувствительности регистрируют волну свинца в пределе потенциалов от минус 0,3 до минус 0,6 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Параллельно проводят анализ пробы с добавлением такого объема стандартного раствора, чтобы высота волны, соответствующая этой добавке ($H—h$), находилась в пределах 0,8—1,2 высоты волны анализируемой пробы.

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{h \cdot m_1 \cdot 100}{(H—h) \cdot m},$$

где h — высота волны свинца в растворе пробы, мм;

H — высота волны свинца в растворе пробы с добавлением стандартного раствора, мм;

m_1 — масса свинца в добавленном объеме стандартного раствора, г;

m — масса навески пробы, г.

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

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, экстрагировании хлороформом диэтилдитиокарбамата свинца, замещении свинца медью и измерении оптической плотности хлороформного раствора диэтилдитиокарбамата меди при длине волны 430 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, 1%-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и раствор 1 : 1.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 1.

Железо металлическое, порошок, восстановленное водородом.

Раствор азотнокислого железа: 1 г железа растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты и разбавляют водой до 1000 см^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и 2%-ный раствор.

Диэтилдитиокарбамат натрия (Na-ДДТК), 1%-ный раствор по ГОСТ 8864—71.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

Медь сернокислая безводная по ГОСТ 4165—78, 5%-ный раствор.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74.

Свинец металлический по ГОСТ 3778—77.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 50%-ный раствор.

Стандартные растворы свинца.

Раствор А: 0,1 г свинца растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты, удаляют окислы азота при кипячении, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг свинца.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг свинца.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 1 г растворяют в стакане вместимостью 250 см³ в 25—30 см³ соляной кислоты. После растворения основной массы пробы добавляют несколько капель азотной кислоты до полного растворения. Раствор выпаривают почти досуха, добавляют 50 см³ воды, 30 см³ раствора винной кислоты и аммиака до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге). К раствору приливают 1,5—2 см³ соляной кислоты и воды до объема 150—200 см³. Раствор нагревают до 90°С и добавляют 10 см³ раствора тиоацетамида. Раствор с осадком выдерживают на теплом месте в течение 10—15 мин. Затем добавляют вторую порцию (10 см³) раствора тиоацетамида и ставят раствор на теплое место на 12 ч для более полной коагуляции осадка.

Осадок сульфидов меди и свинца отфильтровывают, промывают 7—8 раз раствором соляной кислоты, затем осадок озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле в муфельной печи при 600°С. Прокаленный осадок растворяют в тигле 5—6 см³ смеси кислот, переводят раствор в стакан, обмывают стенки водой и раствор переводят в тот же стакан. Доводят общий объем до 70 см³ водой, приливают 30 см³ раствора азотнокислого железа, разбавляют водой до 150—200 см³, нагревают до 80—90°С и приливают аммиак до перехода всей меди в аммиачный комплекс. Образующаяся при этом гидроокись железа увлекает за собой в осадок свинец. Осадку дают скоагулироваться в теплом месте в течение 15—20 мин. После чего отфильтровывают на бумажный фильтр средней плотности и отмывают от солей меди горячим раствором аммиака и еще два-три раза горячей водой.

Воронку с осадком гидроокисей помещают над стаканом, в котором проводилось осаждение, и растворяют осадок в 20 см³ горячего раствора азотной кислоты. После 3-кратного переосаждения до полного удаления меди из раствора (проверка в фильтре диэтилдитиокарбаматом натрия в хлороформе) осадок растворяют в 10 см³ горячего раствора азотной кислоты в стакане, в котором проводилось осаждение, и кипятят до удаления окислов азота. При массовой доле свинца менее 0,01% для экстракции используют весь раствор. При массовой доле свинца более 0,01% раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора 25 см³ при массовой доле свинца от 0,01 до 0,02% и 10 см³ при массовой доле свинца от 0,02 до 0,05% переводят в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 100 см³ воды, 20 см³ раствора винной кислоты, нейтрализуют ратвором гидроокиси натрия до появления розовой окраски по фенолфталеину и добавляют еще 5 см³ в избыток. Затем прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 15 см³ хлороформа и встряхивают 5 мин.

Нижний хлороформный слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 150 см³ так, чтобы с края воронки не попал водный раствор.

К оставшейся водной фазе прибавляют еще 5 см³ хлороформа, встряхивают 3 мин и после разделения фаз хлороформный слой присоединяют к первому экстракту. К объединенным экстрактам добавляют 20 см³ раствора сернокислой меди и встряхивают 5 мин. Окрашенный хлороформный слой отделяют и фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 25 см³, фильтр промывают хлороформом, доводят до метки хлороформом и измеряют светопоглощение при длине волны 430 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

4.3.2. Для построения градуировочного графика в пять из шести делительные воронки вместимостью по 250 см³ вводят: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 см³ стандартного раствора Б. В каждую воронку добавляют воды до 100 см³, 15 см³ раствора винной кислоты и далее поступают как указано в п. 4.3.1.

По полученным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю свинца (X_2) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Изменение № 1 ГОСТ 25284.4—82 Сплавы цинковые. Методы определения свинца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.06.87 № 2795

Дата введения 01.03.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить слова: «2 н. раствор» на «раствор 2 моль/дм^3».

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный, полярографический методы оп-

(Продолжение см. с. 166)

ределения свинца при массовой доле его от 0,002 до 0,05 % и фотометрический метод определения свинца при массовой доле его от 0,004 до 0,05 %.

Атомно-абсорбционный метод применяют при разногласии в оценке качества цинковых сплавов».

Пункт 2.2. Заменить значение: 2 н. на 2 моль/дм^3.

Пункт 2.4.1. Экспликация к формуле. Заменить слова: «V — объем мерной колбы для приготовления окончательного раствора пробы, см^3» на «V — объем раствора пробы, см^3».

Пункт 4.3.1. Второй абзац после слов «свинца отфильтровывают» дополнить словами: «через фильтр белая лента»;

заменить слова: «средней плотности» на «белая лента».

(ИУС № 11 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru