МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ ЦИНКОВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Издание официальное

БЗ 7—97

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Донецким Государственным институтом цветных металлов (ДонИЦМ); Межгосударственным техническим комитетом МТК 107

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 7 МГС от 26 апреля 1995 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 2 июня 1997 г. № 204 межгосударственный стандарт ГОСТ 25284.7—95 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1998 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 25284.7—82

© ИПК Издательство стандартов, 1997

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ ЦИНКОВЫЕ

Методы определения олова

Zinc alloys.
Methods for determination of tin

Дата введения 1998—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на цинковые сплавы и устанавливает фотометрические методы определения олова с фенилфлуороном (при массовой доле олова от 0,001 до 0,02 %) и кверцетином (при массовой доле олова от 0,0005 до 0,05 %) в пробах этих сплавов.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 435—77 Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 849—70 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6006—78 Бутанол. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 6344—73 Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11293—89 Желатин пищевой. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 25284.0—95 Сплавы цинковые. Общие требования к методам анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25284.0.

4 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ОЛОВА ОТ 0,001 ДО 0,02 %)

4.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в азотной кислоте, осаждении олова с гидроксидом марганца (IV), образовании окрашенного комплексного соединения олова с фенилфлуороном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 510 нм.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 200.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1, 1 : 4, и раствор 2,5 моль/дм^3.

Кислота аскорбиновая медицинская, раствор 20 г/дм^3, свежеприготовленный.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор 200 г/дм^3, свежеприготовленный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганца сульфат по ГОСТ 435, раствор 20 г/дм^3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Калия перманганат по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм^3.

Желатин по ГОСТ 11293, раствор 10 г/дм^3.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Этанол ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фенилфлуорон по нормативной документации, раствор: 0,1 г фенилфлуорона помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 50 см^3 этанола с добавлением 1 см^3 раствора серной кислоты (1 : 1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью

100 см^3, доливают этанолом до метки и перемешивают. Раствор хранят в темном месте.

Цинк металлический по ГОСТ 3640 с массовой долей олова менее 0,0001 %.

Олово металлическое по ГОСТ 860.

Стандартный раствор олова: 0,1 г олова растворяют в 10 см^3 серной кислоты, раствор охлаждают, разбавляют раствором (2,5 моль/дм^3) серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают раствором (2,5 моль/дм^3) серной кислоты до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,0001 г олова.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску сплава массой 5 г помещают в стакан вместимостью 600 см^3, накрытый часовым стеклом, добавляют 20 см^3 воды, осторожно небольшими порциями добавляют 20 см^3 азотной кислоты. После растворения пробы раствор кипятят для удаления оксидов азота, разбавляют водой до объема 150 см^3, нейтрализуют аммиаком до появления неисчезающего осадка, который затем растворяют, добавляя 1 — 2 капли азотной кислоты. Раствор разбавляют водой до 200 см^3, добавляют 5 см^3 раствора сульфата марганца, нагревают до кипения, добавляют 5 см^3 раствора перманганата калия, кипятят 3 — 5 мин и оставляют на 1 ч. Раствор с осадком фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»), фильтр с осадком промывают 5 — 7 раз горячим раствором азотной кислоты. Осадок смывают с развернутого фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр 10 см^3 горячего раствора серной кислоты (1 : 4) с добавлением 5 — 7 капель пероксида водорода, а затем несколько раз горячей водой. Раствор выпаривают до появления белых паров оксида серы (IV), охлаждают, стенки стакана ополаскивают 3 — 5 см^3 воды и вновь выпаривают до появления белых паров. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, используя вместо воды раствор (2,5 моль/дм^3) серной кислоты, доливают до метки раствором (2,5 моль/дм^3) серной кислоты и перемешивают. Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 1 помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и выпаривают досуха, не прокаливая.

Остаток в стакане охлаждают, добавляют 2,5 см^3 раствора (2,5 моль/дм^3) серной кислоты, 5 см^3 воды, нагревают до кипения и охлаждают. Добавляют 2 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 5 см^3 раствора лимонной кислоты, 1 см^3 раствора желатина, 3 см^3 ацетона,

1 см^3 фенилфлуорона, перемешивая после добавления каждого реактива. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля олова, %	Объем аликвотной части раствора, см^3	Масса навески в аликвотной части раствора, г
От 0,001 до 0,005 включ.	20	1
Св. 0,005 » 0,02 »	5	0,25

4.3.2 Для построения градуировочного графика в шесть стаканов вместимостью 600 см^3 каждый помещают по 5 г цинка, добавляют по 20 см^3 воды, накрывают часовым стеклом и осторожно добавляют небольшими порциями 20 см^3 азотной кислоты. Растворы кипятят до удаления оксидов азота, разбавляют водой до 150 см^3. В пять из шести стаканов добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см^3 стандартного раствора олова. Растворы во всех стаканах нейтрализуют аммиаком до появления неисчезающего осадка, который растворяют, добавляя 1 — 2 капли азотной кислоты. Далее поступают в соответствии с 4.3.1, отбирая аликвотную часть по 20 см^3 от каждого раствора.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора пробы и растворов для построения градуировочного графика. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий олова (раствор контрольного опыта).

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам олова строят градуировочный график.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю олова X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

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

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

4.4.2 Расхождение между результатами параллельных определений и результатами анализа не должно превышать допускаемых (при доверительной вероятности 0,95) значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 В процентах

Массовая доля олова	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений олова	результатов анализа олова
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,0002	0,0004
Св. 0,001 » 0,003 »	0,0004	0,0008
» 0,003 » 0,006 »	0,0007	0,0014
» 0,006 » 0,01 »	0,0015	0,0036
» 0,01 » 0,02 »	0,0025	0,005
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,012

5 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С КВЕРЦЕТИНОМ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ОЛОВА ОТ 0,004 ДО 0,05 %)

5.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплексного соединения олова с кверцетином, экстрагируемого бутанолом из солянокислого раствора.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1, 1 : 4 и 1 : 10.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1 : 1.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233.

Натрия сульфат безводный по ГОСТ 4166.

Бутанол по ГОСТ 6006.

Кверцетин по нормативной документации, раствор 0,4 г/дм^3 в бутаноле.

Олово металлическое марки О1 по ГОСТ 860.

Стандартные растворы олова

Раствор А : 0,1 г олова помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 1 г хлорида натрия, 20 см^3 соляной кислоты и нагревают. В процессе нагревания добавляют по каплям пероксид водорода до полного растворения олова. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки раствором соляной кислоты (1 : 10) и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г олова.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты (1 : 10) и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г олова.

Раствор Б готовят в день применения.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 5 г хлорида натрия, 20 см^3 раствора соляной кислоты (1 : 1) и нагревают. В процессе нагревания вводят небольшими порциями 7 — 10 см^3 пероксида водорода до растворения навески, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3 помещают в делительную воронку вместимостью 150 см^3.

Таблица 3

Массовая доля олова, %	Аликвотная часть раствора, см^3	Навеска сплава в аликвотной части раствора, г
От 0,004 до 0,02 включ.	25	0,5
Св. 0,02 » 0,05 »	10	0,2

Раствор в делительной воронке нейтрализуют по каплям раствором аммиака (1 : 1) до слабощелочной реакции бумаги «конго», добавляют 5 см^3 раствора соляной кислоты (1 : 4), 25 см^3 раствора кверцетина и энергично встряхивают в течение 5 мин.

После разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, не допуская остатка водной фазы, а органический слой переливают в сухой стакан вместимостью 50 см^3, содержащий 0,2—0,5 г безводного сульфата натрия.

5.3.2 Для построения градуировочного графика в пять делительных воронок вместимостью 150 см^3 каждая помещают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора Б. Растворы нейтрализуют раствором аммиака (1 : 1) до слабощелочной реакции по бумаге «конго», приливают 5 см^3 раствора соляной кислоты (1 : 4) и далее поступают, как указано в 5.3.1.

Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора пробы и растворов для построения градуировочного графика при длине волны 440 нм.

Раствором сравнения служит раствор кверцетина в бутаноле.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: значение оптической плотности — масса олова, г.

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю олова X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (2)$$

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

m — масса навески олова в аликвотной части раствора, г.

5.4.2 Расхождение между результатами параллельных определений и результатами анализа не должно превышать допускаемых (при доверительной вероятности 0,95) значений, приведенных в таблице 2.

6 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С КВЕРЦЕТИНОМ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ ОЛОВА ОТ 0,0005 ДО 0,005 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплексного соединения олова с кверцетином, экстрагируемого метилизобутилкетоном.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Цинк металлический по ГОСТ 3640.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 9.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, свободный от стабилизаторов, содержащих олово.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор: 12,5 г тиомочевины растворяют в 100 см^3 горячей воды, разбавляют до 200 см^3. Охлаждают и доводят объем до 250 см^3.

Кислота аскорбиновая медицинская, раствор 20 г/дм^3 (готовят непосредственно перед применением).

Кверцетин по нормативной документации, подкисленный спиртовой раствор: 0,05 г кверцетина растворяют в 300 см^3 этанола при умеренном нагревании. Охлаждают, добавляют 25 см^3 соляной кислоты. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, используя вместо воды этанол, доливают до метки этанолом и перемешивают.

Если образуется осадок, его отфильтровывают. Кверцетин считают пригодным к использованию, если оптическая плотность раствора контрольного опыта менее 0,1.

Метилизобутилкетон по нормативной документации.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 19.

Никель металлический по ГОСТ 849.

Раствор никеля 0,5 г/дм^3, солянокислый: 0,5 г никеля растворяют в минимальном количестве соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и разбавляют водой до метки.

Олово по ГОСТ 860.

Стандартные растворы олова

Раствор А: 0,5 г олова растворяют при умеренном нагревании в 100 см^3 соляной кислоты в стакане вместимостью 250 см^3, накрытом часовым стеклом. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0005 г олова.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 100 см^3 соляной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,000005 г олова.

Этанол ректификованный технический по ГОСТ 18300.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Навеску сплава массой 2 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 20 см^3 соляной кислоты без нагревания. Если процесс растворения происходит медленно, добавляют 2 см^3 солянокислого раствора никеля, который активизирует процесс растворения.

Добавляют несколько капель пероксида водорода и охлаждают раствор. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

6.3.2 В делительную воронку вместимостью 125 см^3 помещают 20 см^3 раствора тиомочевины, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 20 см^3 раствора кверцетина и перемешивают. Добавляют 25 см^3 раствора пробы и снова перемешивают.

Через 10 — 15 мин добавляют 15 см^3 метилизобутилкетона и встряхивают в течение 1 мин, дают отстояться. После четкого разделения фаз водный слой сливают. Добавляют 25 см^3 раствора серной кислоты и встряхивают в течение 30 с. Дают отстояться в течение 5 мин. После четкого разделения фаз водный слой сливают. В кювету с рабочей длиной 1 см наливают часть органического слоя, фильтруя

его через сухой фильтр «красная лента», чтобы удалить капли, попавшие из водного слоя, причем первые порции фильтрата отбрасывают.

Рекомендуется избегать попадания прямого солнечного света на органический слой.

6.3.3 Для приготовления раствора контрольного опыта навеску цинка массой 2 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в 15 $см^3$ соляной кислоты. Добавляют несколько капель пероксида водорода и выпаривают до сиропообразного состояния, чтобы удалить возможные следы олова. Добавляют 15 $см^3$ соляной кислоты и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Далее поступают, как указано в 6.3.2.

6.3.4 Для построения градуировочного графика в шесть стаканов вместимостью 100 $см^3$ каждый помещают по 2 г цинка и по 18 $см^3$ соляной кислоты, в которой растворяют цинк без нагревания. В каждый стакан добавляют 0; 2,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 $см^3$ стандартного раствора Б и 20,0; 18,0; 12,0; 8,0; 4,0 $см^3$ раствора соляной кислоты. Добавляют по несколько капель пероксида водорода, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Далее поступают, как указано в 6.3.2.

6.3.5 Измеряют оптическую плотность раствора пробы и растворов для построения градуировочного графика при длине волны 440 нм. Раствором сравнения для раствора пробы служит раствор контрольного опыта, для растворов при построении градуировочного графика — раствор по 6.3.4, который не содержит олова.

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

Содержание олова в пробе определяют по градуировочному графику.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю олова X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (3)$$

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

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

6.4.2 Расхождение между результатами параллельных определений и результатами анализа не должно превышать допускаемых (при доверительной вероятности 0,95) значений, приведенных в таблице 2.

УДК 669.55:543.06:006.354 МКС 71.040.40 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: цинковые сплавы, олово, фотометрический метод, фенилфлуорон, кверцетин

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 15.09.97. Подписано в печать 12.11.97.
Усл.печ.л. 0,70. Уч.-изд.л. 0,67. Тираж 308 экз. С985. Зак. 716.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник",
Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru