УДК 669.018.44:546.815.06:006.354 Группа В39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Методы определения свинца

ГОСТ 24018.3—80

Nickel—based fireresistant alloys.
Methods for the determination of lead

МКС 77.120.40
ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.81

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения свинца (при массовых долях от 0,0005 % до 0,010 %) и непламенный атомно-абсорбционный метод определения свинца (при массовых долях от 0,0002 % до 0,010 %).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 24018.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании в слабощелочной среде (pH 11,5) в присутствии цианистого калия внутрикомплексного соединения свинца с дитизоном, окрашенного в красный цвет и экстрагируемого хлороформом. Максимальное светопоглощение раствора наблюдается при λ_{max} = = 520 нм.

Свинец предварительно отделяют от мешающих определению элементов осаждением в виде сульфида тиоацетамидом в аммиачном растворе (pH 7,5) в присутствии винной кислоты в качестве комплексообразующего вещества.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Термометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ГОСТ 14261 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, ГОСТ 11125 и разбавленная 1:1 и 1:100.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 $см^3$ соляной кислоты приливают 50 $см^3$ азотной кислоты, перемешивают; и разбавленная 1:1, готовят непосредственно перед использованием.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой концентрацией 50 $г/см^3$, ($г/дм^3$).

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ГОСТ 24147 и разбавленный 1:1, 1:100, 1:200.

Буферный раствор (pH 11,5):

к 10 $см^3$ раствора цианистого калия с массовой концентрацией 10 $г/см^3$, ($г/дм^3$), приливают 5 $см^3$ раствора аммиака и доливают водой до 100 $см^3$.

Тиоацетамид, раствор с массовой концентрацией 2 $г/см^3$, ($г/дм^3$).

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор с массовой концентрацией 25 $г/см^3$, ($г/дм^3$).

Хлороформ по ГОСТ 20015.

Дитизон по ГОСТ 10165, раствор с массовой концентрацией 0,04 $г/см^3$, ($г/дм^3$) в хлороформе:

0,04 г дитизона помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в 50 $см^3$ хлороформа. Раствор дитизона в хлороформе переносят в делительную воронку вместимостью 200 $см^3$ и взбал-

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

тывают с 200 $см^3$ (последовательно порциями по 50 $см^3$) раствора аммиака (1:100). Дитизон переходит в водно-аммиачный слой, а продукты окисления остаются в хлороформном слое, который отбрасывают. Растворы объединяют и помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, приливают по каплям соляную кислоту (1:1) до pH 4,5 по универсальному индикатору, добавляют 100 $см^3$ хлороформа. Раствор в делительной воронке встряхивают в течение 1 мин.

Хлороформный слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ и промывают 3 раза водой. Полученный раствор дитизона в хлороформе фильтруют через сухую вату и хранят в склянке из темного стекла в прохладном месте.

Дитизон, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/$см^3$, (г/$дм^3$) в хлороформе (для мытья посуды и очистки реактивов): 25 $см^3$ раствора дитизона с массовой концентрацией 0,04 г/$см^3$, (г/$дм^3$) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки хлороформом и перемешивают.

Дитизон, раствор с массовой концентрацией 0,002 г/$см^3$, (г/$дм^3$) в хлороформе:

5 $см^3$ раствора дитизона с массовой концентрацией 0,04 г/$см^3$, (г/$дм^3$) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки хлороформом и перемешивают.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой концентрацией 1 г/$см^3$, (г/$дм^3$), очищенный дитизоном:

300 $см^3$ раствора солянокислого гидроксиламина помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют по каплям раствор аммиака до pH 6—7 по универсальному индикатору и встряхивают последовательно с несколькими порциями по 10 $см^3$ раствора дитизона с массовой концентрацией 0,01 г/$см^3$, (г/$дм^3$) в хлороформе до тех пор, пока последняя порция хлороформа не станет бесцветной.

Калий цианистый, раствор с массовой концентрацией 10 г/$см^3$, (г/$дм^3$).

Натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 10 г/$см^3$, (г/$дм^3$), очищенный дитизоном:

300 $см^3$ раствора натрия лимоннокислого помещают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ и встряхивают последовательно с несколькими порциями по 10 $см^3$ раствора дитизона с массовой концентрацией 0,01 г/$см^3$, (г/$дм^3$) в хлороформе до тех пор, пока последняя порция дитизона не будет иметь темно-зеленый цвет. Избыток дитизона извлекают хлороформом до тех пор, пока последняя порция хлороформа не станет бесцветной.

Тимоловый синий, раствор с массовой концентрацией 0,04 г/$см^3$, (г/$дм^3$).

Никель марки Н0 по ГОСТ 849.

Никелевый порошок.

Универсальная индикаторная бумага, pH 1—10.

Железо (III) азотнокислое 9-водное по НТД, раствор с массовой концентрацией 1 г/$см^3$, (г/$дм^3$):

1 г азотнокислого железа помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, растворяют в 50 $см^3$ воды, приливают 5 $см^3$ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Медь марки М00бк по ГОСТ 859.

Медь азотнокислая, раствор с массовой концентрацией 1 г/$см^3$, (г/$дм^3$):

1 г меди растворяют при нагревании в 15—20 $см^3$ азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Свинец марки С0; С00; С000; С0000 по ГОСТ 3778.

Стандартные растворы свинца.

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

1 $см^3$ стандартного раствора А содержит 0,0001 г свинца.

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

1 $см^3$ стандартного раствора Б содержит 0,00001 г свинца.

Раствор В: 10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 10 $см^3$ азотной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают, готовят непосредственно перед использованием.

1 $см^3$ стандартного раствора В содержит 0,000001 г свинца.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Массу навески сплава (табл. 1) помещают в стакан (или колбу) вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот, накрывают часовым стеклом и

растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до объема приблизительно 10 см^3. Добавляют 30 см^3 воды, 20 см^3 раствора винной кислоты и нагревают в течение 10 мин. К раствору добавляют 1 см^3 раствора азотнокислой меди, приливают 20—30 см^3 раствора аммиака и снова нагревают в течение 5—8 мин. Устанавливают pH 7,5 раствором соляной кислоты (1:1), используя pH-метр. Разбавляют раствор водой до приблизительно 150 см^3, нагревают до 85 °С — 90 °С, приливают 10 см^3 раствора тиоацетамида и выдерживают 10 мин при этой же температуре. Вновь приливают 10 см^3 раствора тиоацетамида, оставляют раствор с осадком на 2 ч при 40 °С — 50 °С и охлаждают. Осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра средней плотности (белая лента), промывают 7—8 раз холодной водой. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 40—50 см^3 (порциями по 10 см^3) горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) и фильтр промывают 2—3 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, где проводилось осаждение. Раствор выпаривают досуха, приливают 3—5 см^3 азотной кислоты и нагревают содержимое стакана до растворения солей. К раствору приливают 70—100 см^3 воды, 20 см^3 раствора надсернокислого аммония и кипятят в течение 10—15 мин. Затем приливают 1 см^3 раствора азотнокислого железа, раствор аммиака до появления неисчезающего осадка гидроокисей металлов и избыток аммиака 0,5—1 см^3. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности (белая лента) и промывают 8—10 раз горячим раствором аммиака (1:200). Осадок на фильтре растворяют в 5 см^3 горячей азотной кислоты (1:1), фильтр промывают 7—8 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан (или колбу), в которых проводилось осаждение.

Таблица 1

Массовая доля свинца, %	Масса навески, г	Объем раствора после разбавления, см^3	Объем аликвотной части раствора, см^3	Масса сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,0005 до 0,001	1	10	Весь	1
Св. 0,001 » 0,002	1	50	25	0,5
» 0,002 » 0,005	1	50	10	0,2
» 0,005 » 0,010	0,5	50	10	0,1

При массовой доле свинца в сплаве от 0,0005 % до 0,001 % раствор выпаривают досуха, соли растворяют в 1 см^3 азотной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор охлаждают, переносят 10 см^3 воды в делительную воронку вместимостью 100 см^3.

При массовой доле свинца в сплаве свыше 0,001 % до 0,01 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора (см. табл. 1) помещают в делительную воронку вместимостью 100 см^3 и приливают 5 см^3 азотной кислоты (1:100).

К содержимому делительной воронки приливают 2 см^3 раствора лимоннокислого натрия, 1 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина и три капли раствора тимолового синего.

Нейтрализуют раствором аммиака до перехода окраски индикатора от розовой до синей (pH 9,5). Затем приливают 2 см^3 буферного раствора (pH 11,5), перемешивают, прибавляют 10 см^3 раствора дитизона с массовой концентрацией 0,002 г/см^3, (г/дм^3), (из бюретки) и встряхивают в течение 1 мин. Водному и хлороформному слоям дают отстояться и сливают хлороформный слой в сухую кювету с толщиной слоя 10 мм. Через 10 мин оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при λ_{max} = 520 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 480 до 540 нм. В качестве раствора сравнения используют хлороформ.

Массу свинца находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов или колб вместимостью 250—300 см^3 помещают по 0,5 г металлического никеля или никелевого порошка.

В пять стаканов или колб приливают последовательно 4, 6, 8, 10, 12 см^3 стандартного раствора В свинца. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы добавляют по 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот. Стаканы накрывают часовыми стеклами и нагревают до полного растворения навесок.

Далее поступают как указано в п. 2.3.1, из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности растворов и соответствующим им массам свинца строят градуировочный график.

2.3.1, 2.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать (при доверительной вероятности 0,95) допускаемых значений, указанных в табл. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. НЕПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении поглощения излучения свободными атомами свинца при λ_{max} = = 283,3 нм, образующимися при введении анализируемого раствора в графитовую кювету. Свинец предварительно отделяют от мешающих определению элементов осаждением в виде сульфида тиоацетамидом в аммиачном растворе (pH 7,5) в присутствии винной кислоты в качестве комплексообразующего вещества и сульфида меди в качестве коллектора.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермическим атомизатором.

Лампа для определения свинца.

Аргон высокой чистоты по ГОСТ 10157 или смесь аргона с 5 % водорода.

pH-метр.

Термометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ГОСТ 14261.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, ГОСТ 11125 и разбавленная 1:1.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 $см^3$ соляной кислоты добавляют 50 $см^3$ азотной кислоты, перемешивают; и разбавленная 1:1.

Смесь кислот готовят непосредственно перед использованием.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой концентрацией 50 г/$см^3$, (г/$дм^3$).

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Тиоацетамид, водный раствор с массовой концентрацией 2 г/$см^3$, (г/$дм^3$), по ГОСТ 24147.

Медь марки М00бк по ГОСТ 859.

Медь азотнокислая, раствор с массовой концентрацией 1 г/$см^3$, (г/$дм^3$):

1 г металлической меди растворяют при нагревании в 15—20 $см^3$ азотной кислоты (1:1).

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Никель марки Н0 по ГОСТ 849.

Свинец марок С0, С00, С000, С0000 по ГОСТ 3778.

Стандартные растворы свинца.

Раствор А: 0,1 г свинца растворяют в 30 $см^3$ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ стандартного раствора А содержит 0,0001 г свинца.

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

1 $см^3$ стандартного раствора Б содержит 0,00001 г свинца.

Раствор В: 10 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают, готовят непосредственно перед использованием.

1 $см^3$ стандартного раствора В содержит 0,000001 г свинца.

Универсальная индикаторная бумага, pH—1—10.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Массу навески сплава (табл. 3) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см^3, приливают 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при нагревании. Раствор выпаривают до объема приблизительно 10 см^3, добавляют 30 см^3 воды, 20 см^3 раствора винной кислоты и нагревают в течение 10 мин. Раствор охлаждают, добавляют 20—25 см^3 раствора аммиака до pH 8—10 по универсальному индикатору и вновь нагревают в течение 10 мин до растворения выделившихся вольфрамовой и ниобисвой кислот.

Таблица 3*

Массовая доля свинца, %	Масса навески, г	Объем анализируемого раствора, см^3	Аликвотная часть анализируемого раствора, вводимая в атомизатор, мкдм^3
От 0,0002 до 0,0005	0,5	25	50
Св. 0,0005 » 0,001	0,5	25	20
» 0,001 » 0,003	0,5	50	20
» 0,003 » 0,005	0,25	50	20
» 0,005 » 0,01	0,20	100	20

К раствору добавляют 1 см^3 раствора азотнокислой меди, устанавливают pH 7,5, добавляя раствор соляной кислоты (1:1), используя pH-метр. Раствор разбавляют водой приблизительно до 150 см^3, нагревают до 85 °С — 90 °С, приливают 10 см^3 раствора тиоацетамида, выдерживают 10 мин при этой же температуре. Вновь приливают 10 см^3 раствора тиоацетамида и оставляют раствор с осадком на 2 ч при 40 °С — 50 °С. Затем раствор охлаждают. Осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра средней плотности (белая лента), промывают 7—8 раз холодной водой, фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 40—50 см^3 (порциями по 10 см^3) горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) и промывают фильтр 2—3 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан (или колбу), в которых проводилось осаждение. Фильтр отбрасывают, раствор выпаривают досуха, прибавляют 3 см^3 азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Соли растворяют в 5 см^3 азотной кислоты (1:1) при нагревании, накрывая стакан или колбу стеклом, охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу (см. табл. 3), перемешивают, отбирают микропипеткой аликвотную часть раствора (см. табл. 3), вводят ее в электротермический атомизатор и фиксируют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Массу свинца находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.3.2. Подготовка прибора к измерению

Включение прибора, настройку спектрофотометра на резонансное излучение, регулировку блока управления, блока атомизации проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Условия определения свинца:

Аналитическая линия (λ) — 283,3 нм.

Рабочий ток лампы — 25 мА.

Время высушивания при 100 °С — 10 с.

Время разложения при 800 °С — 10 с.

Время атомизации при 2100 °С — 10 с.

Определение проводят в минимальном потоке газа на стадии атомизации.

3.3.3. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов (или колб) вместимостью 250—300 см^3 помещают по 0,5 г металлического никеля или никелевого порошка. В пять стаканов приливают последовательно 1, 2, 4, 6, 8 см^3 стандартного раствора В свинца. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы (или колбы) приливают по 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот, накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при нагревании. Растворы выпаривают до объема приблизительно 10 см^3, добавляют по 30 см^3 воды, по 20 см^3 раствора винной кислоты и нагревают в течение 10 мин. Далее поступают как указано в п. 3.3.1.

* Табл. 2. **(Исключена, Изм. № 2).**

После растворения солей в 5 $см^3$ азотной кислоты (1:1) полученные растворы переносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, доливают до меток водой, перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть раствора 20 $мкдм^3$, вводят в электротермический атомизатор и фиксируют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта. По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им массам свинца строят градуировочный график.

3.3.1—3.3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m \cdot V \cdot 20}{m_1 \cdot V_1 \cdot 25} \cdot 100,$$

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

m_1 — масса навески сплава, г;

25 — объем стандартного раствора свинца, используемый для построения градуировочного графика, $см^3$;

V — объем анализируемого раствора сплава, $см^3$;

20 — аликвотная часть стандартного раствора, используемая для построения градуировочного графика, $мкдм^3$;

V_1 — аликвотная часть анализируемого раствора сплава, $мкдм^3$.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (при доверительной вероятности 0,95) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля свинца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0002
Св. 0,0005 » 0,001 »	0,0005
» 0,001 » 0,002 »	0,001
» 0,002 » 0,005 »	0,002
» 0,005 » 0,01 »	0,003

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28.02.80 № 958**

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 849—97	2.2, 3.2	ГОСТ 10157—79	3.2
ГОСТ 859—2001	2.2, 3.2	ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2	ГОСТ 14261—77	2.2, 3.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 3.2	ГОСТ 14262—78	2.2
ГОСТ 3778—98	2.2, 3.2	ГОСТ 20015—88	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2	ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 5456—79	2.2	ГОСТ 24018.0—90	1.1
ГОСТ 5817—77	2.2, 3.2	ГОСТ 24147—80	2.2, 3.2
ГОСТ 9722—97	2.2		

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

6. **ИЗДАНИЕ (август 2004 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в декабре 1985 г., декабре 1990 г. (ИУС 4—86, 3—91)**

gost.e-ecolog.ru