УДК 669.4 : 546.57.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СВИНЕЦ

Методы определения серебра

Lead.
Methods for the determination of silver

ОКСТУ 1725

ГОСТ 20580.1—80*

(СТ СЭВ 906—78)

Взамен
ГОСТ 20580.1—75

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 апреля 1980 г. № 1976 срок действия установлен

с 01.12.81

Проверен в 1983 г. Постановлением Госстандарта от 20.12.83 № 6396 срок действия продлен

до 01.12.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-титриметрический метод определения серебра от 0,0005 до 0,015% и экстракционно-фотометрический метод определения серебра от 0,0001 до 0,0005% в свинце (99,992—99,5%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 906—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20580.0—80.

1.2. Правильность получаемых результатов анализа контролируется одновременным определением массовой доли серебра в соответствующем СО свинца № 1591—79—1594—79.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на экстрагировании ионов серебра раствором дитизона в четыреххлористом углероде из слабокислой среды. Экстракционное титрование проводят до перехода окраски из золотисто-желтой (дитизонат серебра) в красно-фиолетовую (дитизонат меди). При определении серебра этим методом используют бидистиллированную воду.

2.1. Реактивы и растворы

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

* *Переиздание декабрь 1984 г. с Изменением № 1, утвержденным в декабре 1983 г. (ИУС 4—84).*

gost.e-ecolog.ru

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 3, и растворы с (HNO_3) = 1 моль/дм³ и с (HNO_3) = 0,1 моль/дм³.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 99.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1 : 99.

Кислота винная кристаллическая по ГОСТ 5817—77.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79 и 1%-ный раствор

Метиловый красный по ГОСТ 5853—51, 0,1%-ный раствор в смеси спирта и воды 1 : 1.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—72.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74. При отсутствии химически чистого реактива используемый четыреххлористый углерод перед употреблением подвергают очистке: 1%-ный раствор солянокислого гидроксиламина нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному. Затем на каждые 100 см³ четыреххлористого углерода прибавляют 10 см³ раствора солянокислого гидроксиламина Полученчый раствор переносят в делительную воронку, хорошо перемешивают и после расслоения фаз нижнюю органическую фазу сливают. Обработку повторяют два раза. Очищенный таким образом четыреххлористый углерод перегоняют из колбы с эффективным дефлегматором на водяной бане, собирая фракцию с температурой кипения 76,7—77,2°С.

Дитизон по ГОСТ 10165—79, для приготовления очищенного реактива берут 0,52 г дитизона, растертого в порошок, и растворяют в 100 см³ четыреххлористого углерода. Нерастворимый остаток фильтруют. Фильтрат переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³ и экстрагируют несколько раз 100 см³ раствора аммиака (1 : 99), пока последняя порция аммиачного экстракта не станет бесцветной К аммиачному фильтрату прибавляют раствор серной кислоты (1 : 1) до полного осаждения дитизона (до обесцвечивания раствора) Темный осадок дитизона фильтруют через бумажный фильтр, промывают 5—6 раз дистиллированной водой и сушат при 50°С в течение 3—5 ч. Очищенный дитизон сохраняют в темной, сухой, плотно закрывающейся посуде.

Раствор дитизона 1

0,05 г растертого в тонкий порошок очищенного дитизона растворяют в 100 см³ четыреххлористого углерода. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла через сухой бумажный фильтр и сухую воронку. Раствор сохраняется длительное время, если его держать под слоем раствора серной кислоты (1 : 99).

Раствор дитизона 2:

разбавляют раствор дитизона 1 (1 см³ этого раствора содержит 0,5 мг дитизона) четыреххлористым углеродом. Титр раствора определяют по стандартному раствору серебра. 1 см³ раствора дитизона 2 должен содержать от 3 до 3,5 мкг серебра. Раствор готовят перед употреблением.

Для определения титра раствора дитизона в делительную воронку вместимостью 50 см³ отбирают пипеткой 2 см³ раствора серебра Б, прибавляют 2,5 см³ раствора азотной кислоты концентрации 1 моль/дм³, 25 см³ воды и перемешивают. К раствору из микробюретки прибавляют 2 см³ раствора дитизона 2 и экстрагируют в течение 2 мин. После расслоения органический растворитель, окрашенный дитизонатом серебра в золотисто-желтый цвет, сливают в пробирку. К раствору в делительной воронке прибавляют еще 2 см³ раствора дитизона 2 и повторяют экстракцию серебра, сливая органический слой в другую пробирку. Экстракцию серебра раствором дитизона продолжают порциями по 1 см³ до тех пор, пока последняя порция не будет сохранять свой зеленый цвет.

После первого ориентировочного титрования проводят второе, более точное титрование. Для этого при приближении к эквивалентной точке экстракцию ионов серебра проводят порциями по 0,2 см³ раствора дитизона 2 до тех пор, пока последняя порция не будет сохранять свой зеленый цвет. Иногда предпоследняя порция дитизона имеет смешанную окраску, обусловленную наличием дитизоната серебра и избытком раствора дитизона.

Для вычисления титра раствора дитизона учитывают общий объем раствора дитизона, израсходованного на образование дитизоната серебра. Если предпоследняя порция окрашена в смешанный цвет, то отсчитывают половину или четверть (в зависимости от преобладающего оттенка цвета) от объема предпоследней порции (0,1 или 0,05 см³).

Титр раствора дитизона (T) в г/см³ серебра вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где m — масса серебра, взятого для определения титра, г;

V — объем раствора дитизона, израсходованного на титрование серебра, см³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75.

Стандартные растворы серебра.

Раствор А: 0,158 г азотнокислого серебра растворяют в 20 см³ 0,1 н. раствора азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки этой же кислотой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг серебра.

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ раствора А, разбавляют до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг серебра.

2.2. Проведение анализа

Навеску свинца массой 10,000 г (при массовой доле серебра от 0,0005 до 0,002%) или 2,000 г (при массовой доле серебра от 0,002 до 0,015%) растворяют в стакане соответственно в 50 или 20 см³ азотной кислоты (1 : 3). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. После охлаждения раствор разбавляют до метки водой и перемешивают. Для определения серебра отбирают 25 см³ раствора и выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 3 см³ раствора азотной кислоты концентрации 1 моль/дм³, осторожно нагревают, прибавляют 20 см³ воды, 0,1 г винной кислоты и нагревают до полного растворения солей. При массовой доле сурьмы и олова свыше 0,01% винную кислоту в количестве 0,5 г прибавляют в начале разложения. После охлаждения раствор переносят в делительную воронку вместимостью 50 см³, стакан промывают 2—3 раза 10 см³ воды и промывную воду прибавляют к основному раствору.

К раствору в делительной воронке из микробюретки приливают 2 см³ раствора дитизона 2 и встряхивают в течение 2 мин. Дают жидкостям расслоиться и органический слой, содержащий дитизонат серебра золотисто-желтого цвета, сливают в пробирку. К водному раствору в делительной воронке прибавляют еще 2 см³ раствора дитизона 2 и повторяют извлечение, собирая органический слой в другую пробирку. Далее экстракцию проводят порциями по 1 см³ раствора дитизона 2 до появления красно-фиолетового окрашивания органического слоя (признак начала извлечения меди).

После такого приблизительного определения расхода дитизона проводят более тщательное титрование серебра в другой пробе, причем по мере приближения к эквивалентной точке для экстрагирования последних количеств серебра раствор дитизона прибавляют порциями по 0,2 см³.

Для вычисления результатов анализа учитывают общий объем раствора дитизона, израсходованного на образование дитизоната серебра. Если после экстракции раствор окрасится не в чистый красно-фиолетовый цвет, а в смешанный, тогда в зависимости от преобладающего оттенка окраски отсчитывают половину или четверть предпоследней порции раствора дитизона, израсходованного на образование смешанной окраски органического слоя.

При проведении анализа на серебро все используемые реактивы и растворы должны проверяться на отсутствие в них хлоридов.

2.1, 2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю серебра (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2},$$

где V — объем раствора дитизона, израсходованного на экстракцию серебра, см³;

T — титр раствора дитизона, г/см³ серебра;
V_1 — объем раствора, см³;
m — масса навески свинца, г;
V_2 — объем аликвотной части раствора, см³.

2.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серебра, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0005 до 0,0015	0,0002
Св. 0,0015 » 0,0025	0,0003
» 0,0025 » 0,005	0,0005
» 0,005 » 0,01	0,0008
» 0,01 » 0,015	0,0015

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на экстрагировании ионов серебра в слабокислой среде раствором дитизона в четыреххлористом углероде с последующим реэкстрагированием соляной кислотой и повторении экстракции серебра из водного раствора при pH 5 в присутствии ЭДТА. Определение серебра выполняют по методу одноцветной окраски при длине волны 460 нм. Для анализа используют бидистиллированную воду.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, раствор с $(\frac{1}{2}\ H_2SO_4) =$ = 1 моль/дм³ и разбавленная 1 : 99.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор с (HCl) = = 1 моль/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 99.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, растворы с $(HNO_3) =$ = 0,1 моль/дм³ и с $(HNO_3) = 0{,}003$ моль/дм³ и разбавленная 1 : 3.

Этилендиамин-N,N,N′N′-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (ЭДТА) по ГОСТ 10652—73, 10%-ный раствор.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Буферный раствор с pH 5: 47 см³ уксусной кислоты смешивают с 103 см³ раствора аммиака (1 : 3) и 100 см³ воды.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, очищенный по п. 2.1.

Дитизон по ГОСТ 10165—79.

Раствор дитизона 1: 0,05 г растертого в тонкий порошок очищенного дитизона растворяют в 100 см³ четыреххлористого угле-

рода. Раствор фильтруют в склянку из темного стекла через сухой фильтр и сухую воронку. Раствор сохраняется длительное время, если его держать под слоем серной кислоты (1 : 99).

Раствор дитизона 0,005%-ный свежеприготовленный: разбавляют раствор дитизона 1 четыреххлористым углеродом.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75.

Стандартные растворы серебра.

Раствор А: 0,158 г азотнокислого серебра растворяют в 20 см³ раствора азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки этим же раствором азотной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг серебра.

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 1000 см³ отбирают пипеткой 10 см³ раствора А, разбавляют до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,001 мг серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Массу навески, отобранную в зависимости от массовой доли серебра (табл. 2), растворяют в 50 см³ азотной кислоты (1:3), раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 30 см³ воды, переносят в делительную воронку, устанавливают pH 2,0 и трижды экстрагируют серебро (вместе с висмутом и медью) 0,005%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде порциями по 4 см³.

Таблица 2

Массовая доля серебра, %	Масса навески, г
0,0001	5,0
0,0002	3,0
0,0003	2,0
0,0004	2,0
0,0005	1,0

Экстракт промывают три раза раствором азотной кислоты концентрации 0,003 моль/дм³ и реэкстрагируют висмут 10 см³ раствора серной кислоты с $(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 1$ моль/дм³. Органическую фазу встряхивают с 10 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³ к водному раствору добавляют разбавленный раствор аммиака (1 : 1) до pH 4—5 по универсальной индикаторной бумаге, затем 2 см³ раствора ЭДТА, 2 см³ буферного раствора и экстрагируют серебро 4 см³ раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Избыток дитизона отмывают от экстракта раствором аммиака (1 : 99), встряхивая с двумя порциями по 5 см³. Последняя порция промывного раствора должна быть бесцветной;

если она имеет желтоватый оттенок, промывание повторяют. Оптическую плотность раствора определяют при длине волны 460 нм. Раствором сравнения служит раствор четыреххлористого углерода. Перед определением оптической плотности для удаления воды органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.2. Для построения градуировочного графика в шесть делительных воронок помещают соответственно 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0 и 10,0 см³ стандартного раствора серебра Б. Седьмая воронка служит для проведения контрольного опыта. В каждую воронку добавляют воды до 10 см³, устанавливают аммиаком pH от 4 до 5 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 2 см³ раствора ЭДТА, 2 см³ буферного раствора и экстрагируют серебро 4 см³ 0,005%-ного раствора дитизона. Избыток дитизона отмывают 2 раза раствором аммиака (1 : 99) порциями по 5 см³. Последняя порция промывного раствора должна быть бесцветной; если она имеет желтоватый оттенок, промывание повторяют. Оптическую плотность раствора определяют при длине волны 460 нм. Раствором сравнения служит раствор четыреххлористого углерода. Перед определением оптической плотности для удаления воды органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям серебра строят градуировочный график.

При проведении анализа на серебро все реактивы и растворы должны проверяться на отсутствие в них хлора.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю серебра (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

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

m — масса навески, г

3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля серебра, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0001 до 0,0004	0,00003
Св 0,0004 до 0,0005	0,00005

Изменение № 2 ГОСТ 20580.1—80 Свинец. Методы определения серебра

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.07.90 № 2203

Дата введения 01.01.91

Под наименованием стандарта заменить код: ОКСТУ 1725 на ОКСТУ 1709.

Пункт 1.1 после слова «анализа» дополнить словами: «и требования безопасности».

Пункт 1.2 исключить.

Пункт 2.1. Пятый абзац. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³»;

шестой абзац. Заменить слова: «по ГОСТ 5853—51, 0,1 %-ный раствор» на «по ТУ 6—09—4530—77, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³»;

восьмой абзац. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор»;

девятый абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 10165—79 на ТУ 6—09—07—1684—89.

Раствор А. Заменить слова: «0,1 н. раствора азотной кислоты» на «раствора азотной кислоты 0,1 моль/дм³».

Пункт 2.2. Первый абзац. Заменить значение: 10,000 г на 10,00 г.

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серебра, %	Допускаемые расхождения параллельных определений, %	Допускаемые расхождения результатов анализа, %
От 0,0005 до 0,0015 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0015 » 0,0025 »	0,0003	0,0004
» 0,0025 » 0,0050 »	0,0005	0,0006
» 0,0050 » 0,0100 »	0,0008	0,0010
» 0,010 » 0,015 »	0,001	0,002

Пункт 3.1. Шестой абзац. Заменить слова: «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³»;

двенадцатый абзац. Заменить слова: «Раствор дитизона 0,005 %-ный» на «Раствор дитизона с массовой концентрацией 0,05 г/дм³».

заменить ссылку: ГОСТ 10165—79 на ТУ 6—09—07—1684—89.

Пункт 3.2.1. Первый абзац. Заменить слова: «0,005 %-ным раствором дитизона» на «раствором дитизона с массовой концентрацией 0,05 г/дм³»;

таблица 2. Графа «Масса навески, г». Заменить значения: 5,0 на 5,000; 3,0 на 3,000; 2,0 на 2,000; 1,0 на 1,000.

Пункт 3.2.2. Первый абзац. Заменить слова: «0,005 %-ного раствора дитизона» на «раствора дитизона с массовой концентрацией 0,05 г/дм³».

Пункт 3.3.2 изложить в новой редакции: «3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля серебра, %	Допускаемые расхождения параллельных определений, %	Допускаемые расхождения результатов анализа, %
От 0,00010 до 0,00040 включ.	0,00003	0,00004
Св. 0,00040 » 0,00050 »	0,00005	0,00006

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 11 1990 г.)