УДК 669.15'293-198 : 546.815.06 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОНИОБИЙ

Метод определения содержания свинца

ГОСТ 15933.18—70

Ferroniobium Method for the determination of lead content

Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР от 6/V 1970 г. № 626 срок введения установлен с 1/VII 1971 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на феррониобий и устанавливает фотоколориметрический метод определения содержания свинца (при содержании свинца от 0,001 до 0,10%).

Метод основан на выделении свинца тиоацетамидом на коллекторе азотнокислой меди из аммиачного раствора в присутствии комплексообразователя.

От сопутствующих элементов свинец отделяют на анионите ЭДЭ-10П. Свинец вместе с цинком десорбируют 0,02 н раствором соляной кислоты и извлекают свинец дитизоном. Полученное комплексное соединение дитизоната свинца фотометрируют по смешанной окраске с зеленым светофильтром.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на феррониобий.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 15933.0—70.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—63.

gost.e-ecolog.ru

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и 2; 1,5; 0,5 и 0,02 н растворы.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Аммоний лимоннокислый двузамещенный по ГОСТ 3653—70.

Аммоний лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 9264—59.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—67.

Раствор комплексообразователя; готовят следующим образом: к 1 *л* 40%-ного двузамещенного или трехзамещенного раствора лимоннокислого аммония добавляют 1 *л* насыщенного на холоду раствора щавелевокислого аммония и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64 и разбавленный 1 : 3, 1 : 100.

Медь азотнокислая по ГОСТ 4163—68, 1%-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65 и 1%-ный раствор, очищенный дитизоном: 300 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина нейтрализуют аммиаком до pH 6—7, переводят в делительную воронку вместимостью 500 *мл* и добавляют по 10 *мл* 0.1%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция дитизона не станет темно-зеленого цвета. Избыток дитизона извлекают четыреххлористым углеродом до тех пор, пока последняя его порция не станет прозрачной и бесцветной.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Смесь соляной и азотной кислот (царская водка); готовят следующим образом: к 900 *мл* соляной кислоты приливают 300 *мл* азотной кислоты и перемешивают.

Ионнообменная колонка, наполненная анионитом ЭДЭ-10П в хлор-ион форме; анионит готовят следующим образом: 50 *г* анионита ЭДЭ-10П помещают в стакан вместимостью 300—500 *мл*, промывают путем декантации 3—4 раза водой для удаления пылевидных частиц, заливают 300 *мл* 2 н раствора соляной кислоты и оставляют на сутки для полного набухания зерен анионита и извлечения основной массы железа. Кислоту сливают, промывают путем декантации еще несколько раз 2 н раствором соляной кислоты до полного удаления катионов железа (проба с роданидом аммония или калия) и 0,5 н раствором соляной кислоты до исчезновения окраски в промывной жидкости. Затем промывают анионит несколькими порциями по 100—150 *мл* дистиллированной воды и, взмутив анионит, его порциями переводят в колонку, в нижнюю часть которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным, без пузырьков воздуха. Высота колонки 50 *см*, диаметр 10 *мм*, высота слоя анионита 25—30 *см*.

Феноловый красный (фенолсульфофталеин) по ГОСТ 4599—61, 0,1%-ный раствор в 20%-ном растворе этилового спирта.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 5827—68.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по ГОСТ 10165—62, 0,1 и 0,005%-ный раствор.

0,1%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; готовят следующим образом: 0,1 *г* дитизона растворяют на холоду в 30—50 *мл* четыреххлористого углерода в стакане вместимостью 100 *мл*, переводят раствор в делительную воронку вместимостью 500 *мл*, приливают 200 *мл* разбавленного 1 : 100 аммиака и энергично встряхивают. Дитизон переходит в аммиачный слой (раствор окрашивается в красный цвет), а продукты его окисления остаются в органическом слое, придавая ему зеленую окраску. Органический слой отбрасывают. Водную вытяжку промывают 2—3 раза встряхиванием с 5—10 *мл* четыреххлористого углерода, сливая последний после отстаивания. Затем приливают 100 *мл* четыреххлористого углерода и 1,5 *н* раствор соляной кислоты до изменения окраски водного слоя. Раствор энергично встряхивают в течение 1—2 *мин* для полного извлечения дитизона в кислый слой. Водная фаза при этом должна обесцвечиваться. После расслоения раствор дитизона сливают в другую делительную воронку и встряхивают его 3—4 раза по 1 *мин* со 100 *мл* воды. Водную фазу после расслоения отбрасывают, а раствор дитизона фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку из темного стекла с притертой пробкой. Раствор хранят в темном прохладном месте не более двух недель.

0,005%-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; готовят в день применения соответствующим разбавлением 0,1%-ного раствора четыреххлористым углеродом.

Калий лимоннокислый по ГОСТ 5538—51, 10%-ный раствор.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207—65, 5%-ный раствор.

Стандартные растворы свинца.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1 *г* металлического свинца помещают в стакан вместимостью 200—300 *мл*, растворяют в 10—15 *мл* азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 *л*. Раствор доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

1 *мл* раствора А содержит 0,0001 *г* свинца.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 *мл* раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 *л*, доливают до метки водой и перемешивают.

1 *мл* раствора Б содержит 0,001 *мг* свинца.

Универсальная индикаторная бумага.

Платиновая чашка по ГОСТ 6563—58.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску феррониобия 1 *г* помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 3 *мл* фтористоводородной кислоты и осторожно, избегая сильного вспенивания, прибавляют по каплям концентрированную азотную кислоту до полного растворения навески. Стенки чашки обмывают водой и выпаривают раствор до начала образования кромки солей. В чашку добавляют 30 *мл* раствора комплексообразователя и переводят ее содержимое в стакан вместимостью 300 *мл*, всего расходуя на это 100 *мл* раствора комплексообразователя. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Нейтрализуют раствор аммиаком до pH 8 по универсальной индикаторной бумаге, добавляют 1 *мл* 1%-ного раствора азотнокислой меди, 2 *г* солянокислого гидроксиламина, нагревают до кипения, приливают 10 *мл* 2%-ного раствора тиоацетамида и выдерживают раствор в течение 10—15 *мин* при 80—90°С Затем приливают еще 10 *мл* раствора тиоацетамида и оставляют раствор на 2 *ч* при 40—50°С для лучшей коагуляции осадка

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая» или «желтая лента» и 7—8 раз промывают теплой водой, в которую добавляют тиоацетамид, разбавленный 1 : 200, для возможно полного отмывания от ниобия и железа. Осадок растворяют на фильтре в 10 *мл* горячей царской водки, промывают фильтр 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, где производилось осаждение. Фильтр помещают в платиновый тигель и сжигают в муфеле. Золу добавляют к испытуемому раствору и выпаривают раствор досуха Для удаления азотной кислоты сухой остаток обрабатывают дважды 5 *мл* концентрированной соляной кислоты, затем растворяют его в 20 *мл* 2 н растворе соляной кислоты и после охлаждения пропускают раствор через колонку, заряженную анионитом ЭДЭ-10П, со скоростью 0,5 *мл/мин* Предварительно через колонку пропускают 100 *мл* 2 н раствора соляной кислоты со скоростью 1 *мл/мин*, затем 100 *мл* 2 н раствора соляной кислоты и 50—70 *мл* 0,5 н раствора соляной кислоты для полного вымывания железа (проба на роданистый аммоний или калий). Свинец вымывают 100 *мл* 0,02 н раствора соляной кислоты и 50 *мл* горячей воды, пропуская их со скоростью 1 *мл/мин*. Элюат выпаривают до получения влажных солей, смачивают соли водой, добавляют одну каплю фенолового красного, 2 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина и по каплям аммиак, разбавленный 1 : 3, до перехода окраски в розовую. Раствор подкисляют 1,5 н раствором соляной кислоты и приливают 0,5 *мл* кислоты в избыток. Затем раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100—150 *мл*, добавляют в него 2—3 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона и встряхивают 2 *мин* для извлечения меди. Дити-

зонат меди отбрасывают. Извлечение меди повторяют до тех пор, пока органический слой не примет зеленую окраску. Избыток дитизона извлекают встряхиванием с 3—5 *мл* четыреххлористого углерода.

После извлечения меди в раствор добавляют 5—6 капель 10%-ного раствора лимоннокислого калия, аммиак до перехода окраски в розовую, 1 *мл* 5%-ного раствора ферроцианида калия и устанавливают pH 8—9 по универсальной индикаторной бумаге 1,5 н раствором соляной кислоты и аммиаком, разбавленным 1 : 3.

Затем к раствору добавляют 2 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона и встряхивают 30 *сек* до перехода зеленой окраски дитизона в розовую. Дитизонат свинца сливают в пробирку с притертой пробкой. Извлечение свинца повторяют до тех пор, пока очередная порция дитизона после встряхивания не получит серовато-розовую окраску, характерную для смешанной окраски дитизоната свинца и дитизона. После этого повторяют извлечение еще 1 *мл* дитизона и, если зеленая окраска не исчезнет, то свинец извлечен полностью. Эту порцию дитизона отбрасывают. Объединенные вытяжки дитизоната свинца в пробирках доводят четыреххлористым углеродом до одинакового объема и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 530 *нм*) в кюветах с толщиной слоя 5 *мм*. В качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод. Одновременно через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

3.1. Построение калибровочного графика

В стаканчики вместимостью по 50 *мл* отмеривают пипеткой 0; 1; 3; 5; 7 и 10 *мл* стандартного раствора Б, что соответствует 0; 1; 3; 5; 7 и 10 *мкг* свинца, добавляют по одной капле фенолового красного, по 2 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина, по 5—6 капель лимоннокислого калия, по 1 *мл* 5%-ного раствора ферроцианида калия и, добавляя аммиак, разбавленный 1 : 3, устанавливают pH 8—9 по универсальной индикаторной бумаге. Затем раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100—150 *мл*, добавляют 2—3 *мл* 0,005%-ного раствора дитизона и встряхивают до образования красного дитизоната свинца. Извлечение свинца проводят, как указано в разд. 3.

По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им концентрациям свинца строят калибровочный график.

4. ПОДСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

4.1. Содержание свинца (X) в процентах вычисляют по формулам:

при построении калибровочного графика

$$X = \frac{g \cdot 100}{G \cdot 1000},$$

где:

g — количество свинца, найденное по калибровочному графику, в *мг*;

G — навеска в *г*;

при сравнении со стандартным раствором

$$X = \frac{g\,(D - D_1) \cdot 100}{(D_2 - D_1) \cdot G},$$

где:

g — количество свинца в колориметрируемом объеме стандартного раствора в *г*;

D — оптическая плотность испытуемого раствора;

D_1 — оптическая плотность раствора контрольного опыта;

D_2 — оптическая плотность стандартного раствора свинца;

G — навеска в *г*.

4.2. Допускаемые расхождения между результатами анализа не должны превышать величин, указанных в таблице.

Содержание свинца в %	Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа в абс. %
От 0,001 до 0,004	0,0003
Св. 0,004 „ 0,008	0,0004
„ 0,008 „ 0,01	0,0005
„ 0,01 „ 0,02	0,001
„ 0,02 „ 0,05	0,002
„ 0,05 „ 0,07	0,005
„ 0,07 „ 0,10	0,008

gost.e-ecolog.ru