

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.

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 см³ этилового спирта и перемешивают, добавляют 50 см³ воды, нагретой до температуры 80°C.

Раствор для промывания: 5 см³ раствора салицилальдоксима разбавляют водой до объема 1000 см³.

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 см³ и растворяют в 20 см³ раствора азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг свинца.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ 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 см³ раствора азотной кислоты и разбавляют водой до 1000 см³.

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 см³ раствора азотной кислоты, удаляют окислы азота при кипячении, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг свинца.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ 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°C и добавляют 10 см³ раствора тиацетамида. Раствор с осадком выдерживают на теплом месте в течение 10—15 мин. Затем добавляют вторую порцию (10 см³) раствора тиацетамида 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°C. 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°C 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 раствором 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/дм³».

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

(Продолжение см. с. 166)

(Продолжение изменения к ГОСТ 25284.4—82)

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/дм³.

Пункт 2.4.1. Экспликация к формуле. Заменить слова: « V — объем мерной колбы для приготовления окончательного раствора пробы, см³» на « V — объем раствора пробы, см³».

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.)