УДК 622.341.1:543.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 23581.7—79*

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Методы определения содержания цинка и свинца

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets
Methods of the determination of zinc and lead content

[СТ СЭВ 2851—81 и СТ СЭВ 2861—81]

Взамен ГОСТ 12755—67 и ГОСТ 12758—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 апреля 1979 г. № 1500 срок действия установлен

с 01.01.81
до 01.01.86

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает комплексонометрический метод определения цинка и свинца при массовой доле их от 0,1 до 0,5 %, полярографический и атомно-абсорбционный методы при массовой доле цинка от 0,005 до 0,5% и свинца от 0,005 до 1 %.

Стандарт полностью соответствует стандартам СЭВ 2851—81 и СЭВ 2861—81

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23581.0—80.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на титровании цинка (pH 8—10) и свинца (pH 10 в присутствии калия-натрия виннокислого) трилоном Б с индикатором эриохромчерным Т после отделения их от сопутствующих элементов путем сорбции на слабоосновном анионите АН-31 из 2 н. солянокислого раствора с последующей десорбцией цинка 0,65 н и свинца 0,02 н. растворами соляной кислоты. В присутствии титана цинк и свинец сорбируют из 4 н солянокислых растворов.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

* *Переиздание. Сентябрь 1983 г с Изменением № 1, утвержденным в сентябре 1982 г, Пост № 3744, 3745 от 24 09 82 г (ИУС № 1 1983 г)*

Железо, алюминий, марганец, медь, кобальт в 2—4 н. растворе соляной кислоты не образуют отрицательно заряженные хлоридные комплексы и не сорбируются на анионите в условиях сорбции цинка и свинца.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

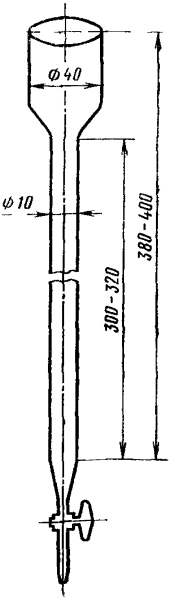
2.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000°С;

колонки хроматографические, выполненные из стекла (см. чертеж) диаметром 8—10 мм;

слабоосновной анионит АН-31 по ГОСТ 20301—74 с размером зерна 0,2—0,4 мм, подготовленный следующим образом: 50—100 г анионита АН-31 замачивают водой. Через сутки воду сливают, смолу помещают на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе. Высушенную смолу просеивают через сита с сеткой № 04 и 02 по ГОСТ 6613—73. Фракцию, оставшуюся на сите с сеткой № 02, заливают насыщенным раствором хлористого натрия так, чтобы уровень раствора над слоем смолы был 8—10 мм. Через 24 ч раствор хлористого натрия сливают, анионит промывают 8—10 раз водой и замачивают в соляной кислоте, разбавленной 1:20, на 12 ч.

Хроматографическая колонка



Обработку раствором соляной кислоты повторяют до полного удаления ионов железа (реакция с роданистым аммонием). Смолу промывают водой, раствором углекислого натрия 50 г/дм³, затем 100 г/дм³ до отсутствия хлор-ионов в фильтрате (реакция с азотнокислым серебром), после чего снова водой до исчезновения щелочной реакции по фенолфталеину;

стеклянную вату, промытую 2 н. раствором соляной кислоты, затем водой;

свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,95%);

цинк металлический по ГОСТ 3640—79 или цинк гранулированный по ГОСТ 989—75 (не менее 99,9%);

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1:1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, разбавленную 1:1, 1:20, 1:50 и растворы 2 н., 0,65 н., 0,02 н.;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, насыщенный раствор;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1;

аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 100 г/дм^3;

калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845—79, 1 М раствор;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79, растворы 50 и 100 г/дм^3;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 2 г/дм^3;

буферный раствор: 54 г хлористого аммония растворяют в 200 см^3 воды в колбе вместимостью 1 дм^3, прибавляют 350 см^3 раствора аммиака, разбавленного 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

соль динатриевую этилендиамин- N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, титрованный раствор: 1,86 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см^3 и растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Титр раствора трилона Б устанавливают по стандартным растворам цинка и свинца. Для этого в стакан вместимостью 250 см^3 помещают по 25 см^3 стандартных растворов цинка и свинца, прибавляют 10 см^3 соляной кислоты и проводят через все стадии анализа параллельно с пробами.

Титр раствора трилона Б (T), выраженный в граммах цинка (свинца) на миллилитр раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{V \cdot a}{(V_2 - V_1) \cdot 1000},$$

где V — объем стандартного раствора цинка (свинца), взятый для титрования, см^3;

a — содержание цинка (свинца) в 1 см^3 раствора, мг;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора, см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

стандартный раствор цинка: 0,1000 г металлического цинка растворяют в 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг цинка;

стандартный раствор свинца: 0,1000 г металлического свинца растворяют в 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, переносят раствор в мерную колбу, вместимостью 1 дм^3, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,1 мг свинца;

фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, 0,1%-ный спиртовой раствор;

эриохром черный Т (индикатор), раствор 4 г/дм³: 0,4 г индикатора растворяют в 5—6 см³ буферного раствора и разбавляют до 100 см³ спиртом.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Подготовленный анионит переносят в ионообменную колонку, заполненную водой и имеющую в нижней части тампон из стеклянной ваты. Высота слоя анионита в колонке 10—12 см; слой анионита должен быть ровным, без пузырьков воздуха. После заполнения колонки через нее со скоростью 1—2 см³/мин пропускают 200 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. После этого колонка, заполненная 2 н. раствором соляной кислоты выше уровня анионита на 5—10 мм, готова к применению.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1 г, помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Затем добавляют 2—3 см³ азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Снимают часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, добавляют 50 см³ воды, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу.

Осадок на фильтре промывают 3—4 раза разбавленной 1:50 соляной кислотой, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600°С. К остатку прибавляют 1—2 капли воды, 3—4 капли серной кислоты, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000°С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, и полученный раствор присоединяют к основному.

Если в испытуемом материале отсутствуют неразлагаемые кислотами соединения свинца и цинка, нерастворимый остаток отбрасывают.

Объединенный раствор выпаривают досуха. Соли растворяют в 20 см³ 2 н. раствора соляной кислоты при нагревании.

2.3.2. Раствор охлаждают и заливают через воронку с быстрофильтрующим фильтром в подготовленную колонку. Раствор пропускают через анионит со скоростью 1 см³/мин. Фильтр и колонку промывают 100 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. Осадок на фильтре и фильтрат отбрасывают. Последняя порция кислоты должна быть выше уровня анионита в колонке на 5—10 мм.

2.3.3. Последовательно десорбируют со скоростью 1,5 см³/мин цинк — 200 см³ 0,65 н. раствора соляной кислоты и свинец — 200 см³ 0,02 н. раствора соляной кислоты.

2.3.4. Элюат, содержащий цинк, выпаривают до 100 см³ и переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³. К раствору прибавляют аммиак, разбавленный 1:1, до появления слабого запаха, 5 см³ буферного раствора и по каплям раствор эриохром черного Т до красно-фиолетовой окраски раствора. Затем титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора в синюю.

2.3.5. Элюат, содержащий свинец, выпаривают до 100 см³ и переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³. К раствору прибавляют 5 см³ раствора калия-натрия виннокислого. 5 см³ буферного раствора, по каплям раствор эриохром черного Т до красно-фиолетовой окраски раствора. Затем титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора в синюю.

Для внесения поправки на содержание цинка (свинца) в реактивах через все стадии анализа проводят раствор контрольного опыта.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора пробы, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах цинка (свинца) на миллилитр раствора;

K — коэффициент пересчета содержания цинка (свинца) на содержание его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

где $W_г$ — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески пробы, г.

2.4.2. Допускаемые расхождения — по п. 4.3.2.

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на определении по величине диффузионного тока электровосстановления свинца в интервале потенциалов от —0,35 до —0,75 В по отношению к ртутному аноду на фоне хлорной и фосфорной кислот и цинка в интервале потенциалов от

—0,9 до —1,6 В на хлоридно-аммиачном фоне в присутствии желатины после отделения их от сопутствующих элементов путем сорбции на слабоосновном анионите АН-31 из 2 н. солянокислого раствора с последующей десорбцией цинка 0,65 н. и свинца 0,02 н. растворами соляной кислоты.

При возникновении разногласий в оценке качества руды, концентрата или агломерата по показателю «содержания цинка и свинца» определение проводят полярографическим методом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

ионообменные хроматографические колонки диаметром 8—10 мм (см. чертеж);

полярограф любой марки, обеспечивающий необходимую чувствительность;

анионит АН-31 по ГОСТ 20301—74, подготовленный согласно п. 2.1;

стеклянную вату, промытую 2 н. раствором соляной кислоты, затем водой;

аргон газообразный по ГОСТ 10157—79 или азот газообразный по ГОСТ 9293—74;

свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,95%);

цинк металлический по ГОСТ 3640—79 или цинк гранулированный по ГОСТ 989—75 (не менее 99,9%);

воду деионированную;

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72;

натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79;

кислоту хлорную, плотностью 1,51 г/см^3;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77;

кислоту ортофосфорную, 1 М раствор;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77, разбавленную 1:1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, разбавленную 1:1, 1:20 и растворы 2 н., 0,65 н., 0,02 н.;

аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 100 г/дм^3;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и растворы 50 и 100 г/дм^3;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, насыщенный раствор;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 2 г/дм^3;

желатина пищевая по ГОСТ 11293—78;

фоновый раствор: 54 г хлористого аммония растворяют в 300 см^3 воды, 40 г сернистокислого натрия растворяют в 300 мл во-

ды, 1 г желатины растворяют в 50—100 см³ воды, полученные растворы сливают вместе, добавляют 70 мл аммиака и разбавляют водой до 1 дм³;

стандартные растворы цинка:

раствор А; готовят, как указано в п. 2.1;

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг цинка;

раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг цинка;

стандартные растворы свинца:

раствор А; готовят, как указано в п. 2.1.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг свинца;

раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг свинца;

фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, индикатор, спиртовой раствор 1 г/дм³.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Подготовку хроматографических колонок к анализу проводят в соответствии с п. 2.2.1.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Масса навески руды, концентрата или агломерата при массовой доле цинка и свинца до 0,025% должна составлять 1 г, при массовой доле более 0,025% — 0,5 г. Разложение навески проводят в соответствии с п. 2.3.1.

3.3.2. Сорбцию цинка и свинца проводят на анионите АН-31 в соответствии с п. 2.3.2.

3.3.3. Десорбцию цинка и свинца проводят в соответствии с п. 2.3.3.

3.3.4. При массовой доле цинка (свинца) в пробе до 0,05% полярографируют весь элюат. При массовой доле более 0,05 % элюат выпаривают до малого объема и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Для полярографирования используют аликвотную часть 20 см³ при массовой доле цинка (свинца) до 0,25% и 10 см³ при массовой доле более 0,25%.

3.3.5. К элюату свинца или его аликвотной части прибавляют 2 см³ азотной кислоты, 2 см³ хлорной кислоты, выпаривают до появления паров хлорной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стакана водой и выпаривают до паров хлорной кислоты еще раз. Раствор охлаждают и переводят 1 М раствором фосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем раствора до метки этим же раствором и перемешивают.

Для удаления кислорода воздуха из раствора через него пропускают аргон или азот в течение 5 мин и полярографируют сви-

нец в интервале потенциалов от —0,35 до —0,75 В по отношению к ртутному аноду ($E_{1/2\,Pb}$ = —0,55 В).

3.3.6. Элюат цинка или его аликвотную часть выпаривают досуха. Соли растворяют в 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Полученный раствор переносят фоновым раствором в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до метки фоновым раствором и перемешивают.

Полярографируют цинк в интервале потенциалов от —0,9 до —1,6 В по отношению к ртутному аноду ($E_{1/2\,Zn}$ = —1,05 В).

Для внесения поправки на содержание цинка (свинца) в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению высоты волны исследуемого раствора за вычетом значения высоты волны контрольного опыта находят содержание цинка (свинца) по градуировочному графику или методом сравнения.

(Измененная редакция, Изм. №1).

3.3.7. В зависимости от содержания цинка (свинца) в материале для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 250 см³ помещают аликвотные части 5, 10, 15, 20, 25 см³ стандартных растворов Б цинка и свинца, что соответствует 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг цинка и свинца, или 5, 10, 15, 20, 25 см³ стандартных растворов А цинка и свинца, что соответствует 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг цинка и свинца, прибавляют по 20 см³ соляной кислоты и растворы проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.3.6.

3.3.8. Растворы контрольного опыта для построения градуировочного графика получают согласно п. 3.3.7 без добавления стандартных растворов цинка и свинца.

По найденным значениям высоты волны растворов для градуировочного графика за вычетом значения высоты волны раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям цинка (свинца) строят градуировочные графики.

При использовании для расчетов содержания элемента метода сравнения одновременно с анализируемой пробой в три стакана вместимостью 250 см³ помещают аликвотные части стандартных растворов А или Б цинка и свинца в соответствии с предполагаемым содержанием указанных элементов, прибавляют 20 см³ соляной кислоты и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.3.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю цинка или свинца (X) в процентах при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса цинка (свинца), найденная по градуировочному графику, мг;

K — коэффициент пересчета содержания цинка (свинца) на содержание его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

где $W_г$ — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески пробы в объеме полярографируемого раствора, г;

1000 — коэффициент перевода миллиграммов в граммы.

3.4.2. Массовую долю цинка или свинца (X_1) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot (h_x - h_к) \cdot K \cdot 100}{m(h_{ст} - h_к) \cdot 1000},$$

где m_1 — масса цинка (свинца) в полярографируемом стандартном растворе, мг;

h_x — высота волны цинка (свинца), полученная для раствора исследуемой пробы, мм;

$h_к$ — высота волны цинка (свинца), полученная для раствора контрольной пробы, мм;

K — коэффициент пересчета содержания цинка (свинца) на содержание его в сухом материале, вычисленный по п. 3.4.1;

m — масса навески пробы в объеме полярографируемого раствора, г;

$h_{ст}$ — высота волны цинка (свинца), полученная для стандартного раствора, мм.

3.4.3. Допускаемые расхождения — по п. 4.3.2.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения излучения спектральных ламп с полым катодом атомами цинка при длине волны 213,9 нм и атомами свинца при длине волны 283,3 нм. Для атомизации растворов используют пламя ацетилен — воздух.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

4.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000°С;

спектрофотометр атомно-абсорбционный;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

железо карбонильное (99,99%);

свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,95%);

цинк металлический по ГОСТ 3640—79 или гранулированный по ГОСТ 989—75 (не менее 99,9%);

кислоту серную по ГОСТ 4204—77;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1·9, 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77, разбавленную 1:1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

кислоту хлорную, плотностью 1,67 или 1,51 г/см^3;

кислоту борную по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор;

фоновые растворы:

раствор А: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см^3 соляной кислоты. Раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают до сиропообразного состояния. Затем прибавляют 20 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до 200 см^3, добавляют 14,3 г углекислого натрия, предварительно растворенного в воде. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют раствор до метки водой и перемешивают;

раствор Б готовят аналогично раствору А, но без углекислого натрия;

раствор В: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см^3 соляной кислоты. Раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, и выпаривают до сиропообразного состояния. Затем прибавляют 20 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до 200 см^3, нагревают до 70—80°С, добавляют 23 г борной кислоты и перемешивают до полного растворения борной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают;

стандартные растворы свинца:

раствор А : 1 г металлического свинца растворяют в 40 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора А содержит 1 мг свинца;

раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают либо готовят, как указано в п. 2.1.1. 1 см^3 раствора Б содержит 0,1 мг свинца;

стандартные растворы цинка, подготовленные в соответствии с п. 3.1.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и медленно нагревают. Добавляют 2—3 см³ азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Снимают часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан.

Если испытуемый материал содержит неразлагаемые кислотами соединения свинца и цинка, сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, добавляют 50 см³ воды, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу.

Осадок на фильтре промывают 8—10 раз соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600°С. К остатку прибавляют 1—2 капли воды, 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000°С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, и полученный раствор присоединяют к основному.

Объединенный раствор, если необходимо, выпаривают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³.

Примечание. Полученные растворы могут быть использованы для определения меди.

4.2.1а. Навеску пробы массой 1 г отвешивают в тефлоновый стакан или платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 10 см³ хлорной кислоты, 15 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до появления белых паров. После охлаждения добавляют 10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до образования влажных солей. К остатку добавляют 20 см³ насыщенного раствора борной кислоты, стенки стакана или чашки ополаскивают водой и раствор снова выпаривают до появления белых паров. Прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до полного просветления раствора и исчезновения темных частичек. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Примечание. Полученные растворы могут быть использованы для определения меди.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа в соответствии с содержанием железа в анализируемой пробе растворяют в 20 см³ соляной кислоты и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 4.2.1.

4.2.3. При массовой доле цинка до 0,02% и свинца до 1% фотометрируют весь раствор, при массовой доле цинка свыше 0,02% — раствор аликвотируют. Аликвотную часть раствора 20 см³ (при массовой доле цинка от 0,02 до 0,1%) или 5 см³ (при массовой доле цинка от 0,1 до 0,5%) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают.

Растворы вводят в пламя ацетилен — воздух атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию цинка при длине волны 213,9 нм, абсорбцию свинца — при длине волны 283,3 нм.

Каждый раствор фотометрируют дважды и для расчета берут среднее из двух значений абсорбции.

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

По найденному значению абсорбции исследуемого раствора за вычетом значения абсорбции контрольного опыта находят содержание свинца (цинка) по градуировочному графику.

4.2.4. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартные растворы цинка и свинца, фоновый раствор в соответствии с табл. 1 и 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят до метки водой, перемешивают и фотометрируют, как указано в п. 4.2.3.

Таблица 1

Элемент	Массовая доля в пробе, %	Объем аликвотной части стандартного раствора, см³		Объем фонового раствора, см³
		Раствор Б	Раствор А	
Свинец	0,005—0,05	0,5; 1; 2; 3; 5	—	70
	0,05—1	5; 15	3,5; 5; 7,5; 10	70
Цинк	0,005—0,02	2,5; 5,0	1,0; 1,5; 2,0	70
	0,02—0,1	2,5; 5,0	1,0; 1,5; 2,0	14
	0,1—0,5	5,0	1,0; 1,5; 2,0; 2,5	3,5

Примечание. При использовании высокочувствительных приборов для построения градуировочных графиков допускается выбрать другие точки и соответственно изменить аликвотные части испытуемого раствора.

4.2.3.—4.2.4. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2.5. Растворы контрольного опыта для градуировочного графика получают согласно п. 4.2.4 без добавления стандартных растворов цинка и свинца.

По найденным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям цинка (свинца) строят градуировочный график.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю цинка или свинца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса свинца (цинка), найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

V — объем фотометрируемого раствора, см^3;

K — коэффициент пересчета содержания цинка (свинца) на содержание их в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

где $W_г$ — массовая доля гигроскопической влаги, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески пробы в объеме фотометрируемого раствора, г.

4.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля цинка (свинца), %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01	0,003
Св 0,01 » 0,02	0,005
» 0,02 » 0,05	0,007
» 0,05 » 0,1	0,01
» 0,1 » 0,2	0,02
» 0,2 » 0,5	0,03
» 0,5 » 1,0	0,05

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ от 0,1 до 1 %)

Метод основан на кислотном растворении руды, концентрата, агломерата или окатышей с доплавлением нерастворимого остатка со смесью углекислого натрия и борной кислоты и на последующем электровосстановлении свинца в солянокислом растворе в присутствии желатина на ртутном капающем электроде в интервале потенциалов от —0,35 до —0,75 В по отношению к ртутному аноду.

Мешающее влияние железа устраняют добавлением аскорбиновой кислоты.

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

5.1.1. Для проведения анализа применяют:

полярограф любой марки, обеспечивающий необходимую чувствительность;

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 950°С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

аргон газообразный по ГОСТ 10157—79 или азот газообразный по ГОСТ 9293—74;

свинец металлический по ГОСТ 3778—77 (не менее 99,95%);

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

кислоту борную по ГОСТ 9656—75;

смесь для сплавления: тщательно перемешивают натрий углекислый безводный с борной кислотой в массовом соотношении 3:1;

железо карбонильное (99,99%);

кислоту аскорбиновую;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4 и 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм^3, свежеприготовленный;

стандартный раствор свинца: 1,0000 г свинца растворяют в 40 см^3 азотной кислоты, упаривают до объема 3 см^3, прибавляют 15 см^3 соляной кислоты и вновь упаривают до небольшого объема. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще два раза. Хлорид свинца растворяют при нагревании в соляной кислоте, разбавленной 1:4. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки этой же кислотой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 1 мг свинца.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 150—200 см^3, смачивают водой, прибавляют 20 см^3 соляной кисло-

ты и нагревают. Добавляют 3 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до влажного остатка. Добавляют 5 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажного остатка. Выпаривание с 5 см³ соляной кислоты повторяют дважды. Соли растворяют в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1·1, при нагревании. После охлаждения раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Стакан и фильтр промывают несколько раз соляной кислотой, разбавленной 1:50.

Фильтрат собирают в стакан вместимостью 150 см³ (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 600—700°С. К остатку прибавляют 1—2 капли воды, 4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Остаток прокаливают при 500—600°С и после охлаждения сплавляют с 1 г смеси для сплавления при 950—1000°С. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, полученный раствор присоединяют к основному раствору и охлаждают (объединенный раствор) Добавляют 1 г аскорбиновой кислоты и перемешивают до обесцвечивания раствора и полного растворения аскорбиновой кислоты. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ раствора желатина, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор, при необходимости, фильтруют через фильтр средней плотности в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Часть раствора переносят в полярографическую ячейку, продувают азотом или аргоном в течение 10 мин и снимают полярограмму в диапазоне потенциалов от —0,35 до —0,75 В.

5.2.2. Для внесения поправки на массу свинца в реактивах через все стадии анализа проводят раствор контрольного опыта.

5.2.3. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 150 см³ помещают по 1 г железа карбонильного и 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного раствора свинца, что соответствует 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг свинца. Далее добавляют в каждый стакан по 20 см³ соляной кислоты, по 5 см³ азотной кислоты, нагревают до растворения железа. Выпаривают до влажного остатка, добавляют по 5 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажного остатка. Выпаривание с соляной кислотой повторяют. Остаток растворяют при нагревании в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и охлаждают.

Добавляют 1 г аскорбиновой кислоты, перемешивают до восстановления железа и полного растворения аскорбиновой кислоты и далее поступают согласно п. 5.2.1.

Контрольный опыт для градуировочного графика проводят, как указано выше, без добавления стандартного раствора свинца.

5.3. Обработка результатов — по пп. 3.4.1 и 4.3.2.

6. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД С ЭКСТРАКЦИЕЙ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ СВИНЦА от 0,01 до 1 %)

Метод основан на кислотном растворении руды доплавлением нерастворимого остатка со смесью углекислого натрия и борной кислоты и на последующем электровосстановлении свинца в солянокислом растворе в присутствии желатина на ртутном капающем электроде в интервале потенциалов от —0,35 до —0,75 В по отношению к ртутному аноду.

Свинец предварительно отделяют от мешающих определению элементов экстракцией раствором N, N-диэтилдитиокарбамата цинка в хлороформе из раствора 2—2,5 моль/дм^3 фосфорной кислоты.

6.1. Аппаратура, реактивы и растворы

6.1.1. Для проведения анализа применяют:

цинк сернокислый по ГОСТ 4174—77;

натрия N, N-диэтилдитиокарбамат ($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$) по ГОСТ 8864—71;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79;

кислоту винную по ГОСТ 5817—77;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4, 1:50 и 2:3;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552—80 и разбавленную 1:19 и 1:7;

хлороформ медицинский;

цинка N, N-диэтилдитиокарбамат, раствор в хлороформе; 0,5600 г сернокислого цинка помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, добавляют 10 г винной кислоты и устанавливают pH-8,5 аммиаком по универсальной индикаторной бумаге. Переливают раствор в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 1 г диэтилдитиокарбамата натрия и встряхивают последовательно четыре раза с 100 см^3 хлороформа. Экстракты объединяют в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят хлороформом до метки. Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности и хранят в склянке из темного стекла в прохладном месте;

бумагу универсальную индикаторную;

стандартные растворы свинца:

раствор А: 1,0000 г металлического свинца растворяют в 40 см^3 азотной кислоты, раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг свинца;

раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ азотной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг свинца;

аппаратуру и остальные реактивы — по п. 5.1.1.

6.2. Проведение анализа

6.2.1. Навеску пробы массой 1 г при массовой доле свинца до 0,1% и 0,5 г при массовой доле свинца свыше 0,1% помещают в стакан вместимостью 150 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ соляной кислоты и далее разложение навески пробы проводят в соответствии с п. 5.2.1 до получения объединенного раствора.

К объединенному раствору добавляют 9 см³ ортофосфорной кислоты и выпаривают до сиропообразного состояния. Соли растворяют в 30—35 см³ воды и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, обмывая стенки стакана 15 см³ ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:19, и доводят объем раствора до 70 см³ водой.

6.2.2. К раствору добавляют 20 см³ N, N-диэтилдитиокарбамата цинка и экстрагируют в течение 10 с. Слабое окрашивание органического слоя указывает на низкое содержание меди в анализируемой пробе (до 0,2%). В этом случае продолжают экстракцию в течение 2 мин. Органический слой переносят в другую делительную воронку, к водному слою добавляют 10 см³ раствора N, N-диэтилдитиокарбамата цинка и снова экстрагируют в течение 2 мин. Органическую фазу присоединяют к первому экстракту.

При массовой доле меди свыше 0,2%, что видно по интенсивно желто-коричневому цвету первого экстракта, проводят после первой экстракции еще две экстракции, добавляя при этом 20 и 10 см³ раствора N, N-диэтилдитиокарбамата цинка. Время каждой экстракции — 2 мин.

Водный слой дважды промывают в течение 30 с, приливая по 5 см³ хлороформа, после чего водный слой отбрасывают. Органические фазы присоединяют к основным экстрактам.

Объединенную органическую фазу промывают дважды в течение 30 с, добавляя по 10 см³ ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:7. Водные фазы отбрасывают.

Органический слой реэкстрагируют три раза, последовательно добавляя перед каждым встряхиванием по 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 2:3, и собирают реэкстракты в стакан вместимостью 150 см³. Продолжительность каждого встряхивания 2 мин.

Реэкстракт выпаривают до влажных солей, прибавляют 15 см³ раствора соляной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают до растворения солей, охлаждают, прибавляют 0,2 г аскорбиновой кисло-

ты, перемешивают до ее полного растворения. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 25 см³, добавляя 0,5 см³ раствора желатина, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:4, и перемешивают.

6.2.3. Часть раствора переносят в полярографическую ячейку, продувают азотом или аргоном в течение 10 мин и снимают полярограмму от —0,35 до —0,75 В.

6.2.4. Для внесения поправки на массу свинца в реактивах через все стадии анализа проводят раствор контрольного опыта.

6.2.5. Для построения градуировочного графика при массовой доле свинца до 0,1 % в семь стаканов вместимостью по 150 см³ помещают по 1 г карбонильного железа и в шесть стаканов добавляют 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 мг свинца.

Добавляют в каждый стакан по 15 см³ соляной кислоты, по 5 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения железа. Добавляют по 9 см³ ортофосфорной кислоты и выпаривают до сиропообразного состояния. Добавляют по 40 см³ воды, нагревают до растворения солей охлаждают, переливают в делительную воронку вместимостью 100 см³, обмывая стенки стакана 30 см³ ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:19. Далее анализ продолжают, как указано в п. 6.2.2.

6.2.6. Для построения градуировочного графика при массовой доле свинца свыше 0,1 % в семь стаканов вместимостью по 150 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа и в шесть стаканов добавляют 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 мг свинца. Добавляют в каждый стакан по 15 см³ соляной кислоты и по 5 см³ азотной кислоты. Далее анализ продолжают, как указано в п. 6.2.2.

6.2.7. Раствором контрольного опыта для градуировочного графика служит раствор, полученный по пп. 6.2.5 и 6.2.6, без добавления стандартного раствора цинка.

6.3. Обработка результатов — по пп. 3.4.1 и 4.3.2.

Разд. 5, 6 (Введены дополнительно, Изм. № 1).

Изменение № 2 ГОСТ 23581 7—79 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши Методы определения содержания цинка и свинца

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04 07 85 № 2136 срок введения установлен

с 01 01 86

Под наименованием стандарта проставить код ОКСТУ 0709

По всему тексту стандарта заменить значения 2—4Н на 2—4 моль/дм³, 4Н на 4 моль/дм³, 2Н на 2 моль/дм³, 0,065Н на 0,065 моль/дм³, 0,02Н на 0,02 моль/дм³»

Пункты 2 1 1 (седьмой абзац), 3 1 1 (восьмой абзац), 4 ' 1 (седьмой абзац), 5 1 1 (шестой абзац) Заменить значение 99,95 % на 99 9 %

Пункт 2 1 1 Девятнадцатый абзац Заменить слова «по ГОСТ 83—79, растворы» на «по ГОСТ 83—79 и растворы»

Пункт 3 1 1 Второй абзац исключить,

восемнадцатый абзац дополнить ссылкой «по ГОСТ 6552—80»,

девятнадцатый абзац после ссылки «по ГОСТ 4461—77» дополнить словом «и»,

тридцать пятый абзац после слов «вместимостью 100 см³» дополнить словами «прибавляют 1 см³ азотной кислоты»

Пункт 3 3 7 после слов «0,025 мг цинка и свинца» изложить в новой редакции «или 2,5, 5, 10, 20 и 25 см³ стандартного раствора цинка А что соответствует 0,25, 0,5, 1, 2 и 2,5 мг цинка, и 2,5; 10, 20, 30 и 50 см³ стандартного раствора свинца А, что соответствует 0,25, 1, 2, 3 и 5 мг свинца, прибавляют

(Продолжение см с 54)

20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании, накрыв часовым стеклом, затем добавляют 2—3 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота. Снимают часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор досуха, добавляют 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха, затем соли растворяют при нагревании в 20 см³ раствора соляной кислоты 2 моль/дм³ и далее проводят раствор через стадии анализа в соответствии с пп. 3.3.2—3.3.6».

Пункт 3.3.8. Третий абзац. Заменить слова: «и проводят через все стадии анализа в соответствии с пп. 3 3» на «и далее ведут анализ, как описано в п. 3 3.7»

Пункт 4.1.1. Девятый абзац дополнить словами: «разбавленную 1:1»;

десятый абзац. Исключить значение: 1:9;

одиннадцатый абзац после ссылки «по ГОСТ 4461—77» дополнить словом: «и»;

семнадцатый абзац Заменить значение: 20 см³ на 40 см³;

двадцать первый абзац. Исключить слова: «разбавленный 1:1».

Пункт 4 2 1а после слов «до образования влажных солей» дополнить словами: «Прибавляют 10 см³ соляной кислоты, закрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор до полного разложения навески пробы, снимают стекло и вновь выпаривают раствор до образования влажных солей. К остатку прибавляют 20 см³ насыщенного раствора борной кислоты».

Раздел 5 Вводную часть дополнить абзацем: «Содержание меди не должно превышать содержание свинца более чем в пять раз»

Пункт 6 2 7. Заменить слово: «цинка» на «свинца».

Пункт 4 3 2 Исключить слово: «параллельных».

(ИУС № 10 1985 г.)