

ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ**Методы определения цинка, свинца и висмута**Metallic chrome
Methods for determination of zinc, lead and bismuth **(СТ СЭВ 4512—84)**

Взамен

ГОСТ 13020.11—75

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1414 срок действия установлен**с 01.07.86****до 01.07.96****Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает полярографический метод определения в металлическом хrome цинка, свинца и висмута (при массовой доле цинка — от 0,001 до 0,012 %, свинца — от 0,0002 до 0,0012 %, висмута — от 0,0002 до 0,0006 %) и атомно-абсорбционный метод определения свинца (при массовой доле свинца от 0,0002 до 0,0012 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4512—84.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916—79.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Метод основан на способности свинца, цинка и висмута восстанавливаться на ртутном каплюющем электроде при потенциале пика для свинца — минус 0,51 В, для цинка — минус 1,17 В относительно анодной ртути на фоне раствора фосфорной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³, для висмута — минус 0,09 В относи-

тельно анодной ртути на фоне раствора соляной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Свинец, цинк и висмут отделяют от основы, сорбируя их хлор-комплексы на слабоосновном анионите из раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³.

Десорбируют цинк — раствором соляной кислоты молярной концентрацией 0,65 моль/дм³; свинец — раствором соляной кислоты молярной концентрацией 0,02 моль/дм³; висмут — раствором азотной кислоты молярной концентрацией 1 моль/дм³.

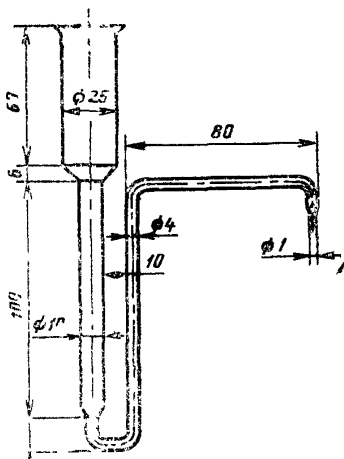
2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока или осциллографический любого типа.

Ионнообменная колонка (см. чертеж), наполненная слабоосновным анионитом типа АН-31 в хлороформе с размером зерна 0,2—0,3 мм.

Анионит готовят следующим образом. 10 г анионита типа АН-31 замачивают водой. Через сутки воду сливают, анионит помещают на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе. Высушенный анионит просеивают через сита со сторонами ячеек в свету 0,4 и 0,2 мм. Фракцию, прошедшую через сито со стороной ячейки в свету 0,2 мм и оставшуюся на сите со стороной ячейки в свету 0,4 мм, отбрасывают. Фракцию, оставшуюся на сите со стороной ячейки в свету 0,2 мм, замачивают на 12 ч в насыщенном растворе хлористого натрия так, чтобы уровень раствора над слоем анионита был от 8 до 10 см. Далее анионит замачивают последовательно в соляной кислоте (1:1) для удаления ионов железа (контроль роданидом аммония), затем в воде. После декантации воды анионит обрабатывают раствором гидроокиси натрия до отрицательной реакции на хлор-ион (контроль азотнокислым серебром). Затем промывают анионит водой до нейтральной реакции и переносят в колонку, в нижней части которой предварительно помещают тампон из стеклянной ваты. Слой анионита в колонке должен быть ровным, без пузырьков воздуха.

После заполнения колонки через нее со скоростью 1 см³/мин пропускают 200 см³ раствора соляной кислоты с $c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³,



100 см³ воды и вновь 100 см³ раствора соляной кислоты той же концентрации. После этого колонка готова к применению.

Скорость вытекания растворов при сорбции и десорбции регулируется столбом жидкости над слоем анионита.

Баллон с аргоном, водородом или азотом, не содержащими кислорода.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 2:1 и растворы молярной концентрацией 0,02; 0,65; 1; 2 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 или по ГОСТ 4461—77 и раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78 или по ГОСТ 4204—77 и раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Кислота хлорная 42 или 57 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80, не содержащая свинец и цинк, раствор молярной концентрацией 1 моль/дм³.

Анионит типа АН-31 в хлороформе с размером зерна 0,2—0,3 мм.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, насыщенный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 5 %-ный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Свинец металлический.

Стандартные растворы свинца:

раствор А: 0,1000 г свинца растворяют в 20 см³ азотной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе А равна 0,0001 г/см³; раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе Б равна 0,00001 г/см³;

раствор В: 50 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе В равна 0,000002 г/см³.

Висмут металлический.

Стандартные растворы висмута:

раствор А: 0,1000 г висмута растворяют в 20 см³ азотной кислоты. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе А равна 0,0001 г/см³;

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, добавляют 2 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 г/см³;

раствор В: 50 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе В равна 0,000002 г/см³.

Цинк металлический.

Стандартные растворы цинка:

раствор А: 0,2000 г цинка растворяют в 15 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе А равна 0,0002 г/см³;

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе Б равна 0,00002 г/см³.

Стандартные растворы Б и В свинца и висмута, а также стандартный раствор Б цинка готовят перед применением.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 2,0 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 30 см³ соляной кислоты (2:1), окисляют раствором перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Соли растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³. Раствор охлаждают и заливают через воронку с быстросфильтрующим фильтром в колонку с анионитом, предварительно промытую соляной кислотой той же концентрации. Раствор пропускают через слой сорбента со скоростью 0,5 см³/мин. Вытекающий из колонки раствор отбрасывают. Затем колонку промывают 200 см³ раствора соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 2$ моль/дм³ со скоростью 1 см³/мин. Когда последняя порция кислоты достигнет верхнего уровня анионита, последовательно, со скоростью 1 см³/мин десорбируют цинк, свинец, висмут, как указано в табл. 1

Таблица 1

Десорбируемый элемент	Условия десорбции		
	Применяемая кислота	Молярная концентрация раствора, моль/дм ³	Объем, см ³
Цинк	Соляная	0,65	175—200
Свинец	Соляная	0,02	200
Висмут	Азотная	1	300

Элюаты, содержащие цинк и свинец, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 1 см³ азотной кислоты, 2—3 см³ хлорной кислоты и нагревают до выделения ее паров. Охлаждают,

обмывают стенки стакана водой и выпаривание повторяют. Растворы охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ раствором ортофосфорной кислоты. Доливают до метки этим же раствором и перемешивают.

Элюат, содержащий висмут, выпаривают до малого объема, переносят в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если раствор темнеет, добавляют по каплям азотную кислоту в момент выделения паров серной кислоты. Операцию повторяют до осветления раствора. Раствор охлаждают. Стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Стакан охлаждают и его содержимое переносят раствором соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 1$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

Для удаления кислорода воздуха из исследуемых растворов через эти растворы продувают аргон (водород или азот) в течение 5 мин и полярографируют висмут, свинец и цинк соответственно при потенциалах пика минус 0,09 В, минус 0,51 В, минус 1,17 В по отношению к анодной ртути. Режим полярографирования — перенноточковый или осциллографический.

2.3.2. Массу свинца, цинка и висмута в испытуемом растворе определяют либо методом сравнения со стандартными растворами, либо методом градуировочного графика, либо методом добавок.

2.3.2.1. При применении метода сравнения в зависимости от массовой доли свинца, цинка, висмута в испытуемом растворе определяют соответствующие объемы стандартных растворов В для свинца и висмута и стандартного раствора Б — для цинка.

Отобранные объемы стандартных растворов помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты (2:1), 1—2 см³ раствора перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.3.2.2. При применении метода градуировочного графика в семь стаканов из восьми вместимостью по 250 см³ помещают 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора В свинца, 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора Б цинка и 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В висмута, что соответствует 0,000004; 0,000006; 0,000008; 0,000012; 0,000016; 0,00002; 0,000024 г свинца, 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,0002 и 0,00024 г цинка и 0,000004; 0,000005; 0,000006; 0,000007; 0,000008; 0,00001 и 0,000012 г висмута.

В каждый из восьми стаканов приливают 30 см³ соляной кислоты (2:1), 1—2 см³ раствора перекиси водорода и выпаривают раствор до получения влажных солей. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Раствор восьмого стакана, не содержащий стандартных растворов, служит для проведения контрольного опыта на содержание свинца, цинка и висмута в реактивах.

2.3.2.3. При применении метода добавок к одной из двух навесок пробы добавляют такое количество стандартных растворов свинца, цинка и висмута, чтобы высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора, составляла не более двукратной высоты пика, полученного при полярографировании раствора пробы. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю цинка, свинца и висмута (X) в процентах в зависимости от метода определения его в растворе пробы вычисляют по формулам:

Для метода сравнения

$$X = \frac{h \cdot m_1}{h_1 \cdot m} \cdot 100,$$

где h — высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы, мм;

m_1 — масса свинца, цинка, висмута в стандартном растворе, взятом для полярографирования, г;

h_1 — высота пика полученного при полярографировании стандартного раствора свинца, цинка, висмута, мм;

m — масса навески, г.

Для метода градуировочного графика

$$X = \frac{m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_2 — масса свинца, цинка или висмута в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

Для метода добавок

$$X = \frac{h \cdot m_3}{(h_3 - h) \cdot m} \cdot 100,$$

где h — высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы, мм;

m_3 — масса свинца, цинка, висмута, добавленного к навеске пробы, г;

h_2 — высота пика, полученного при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора свинца, цинка и висмута, мм;

m — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля цинка, свинца, висмута (каждого), %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0004
» 0,001 » 0,002 »	0,001
» 0,002 » 0,005 »	0,002
» 0,005 » 0,012 »	0,003

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении поглощения излучения свободными атомами свинца, образующимися при введении раствора в графитовый атомизатор, при длине волны 283,3 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, снабженный графитовым атомизатором.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 или по ГОСТ 4461—77.

Хром электролитический.

Свинец металлический.

Стандартные растворы свинца:

раствор А: 0,1000 г свинца растворяют в 30 см³ азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе А равна 0,0001 г/см³;

раствор Б: 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе Б равна 0,00001 г/см³;

раствор В: 5 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ азотной кислоты, доливают до метки и перемешивают.

Массовая концентрация свинца в растворе В равна 0,000001 г/см³.

Растворы Б и В готовят перед применением.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г при массовой доле свинца до 0,0005 % и 0,25 г — при массовой доле свинца свыше 0,0005 % помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески, затем приливают 5 см³ азотной кислоты и выпаривают

раствор до влажных солей. Часовое стекло снимают, обмывают стенки стакана водой, приливают 5 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют при нагревании в 3 см³ азотной кислоты, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть полученного раствора, равную 0,02 см³, вводят в графитовую кювету и измеряют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства по следующему режиму: высушивание—при температуре 100 °С в течение 10 с, термическое разложение—при температуре 700—800 °С в течение 10 с, атомизация—при температуре 2100 °С в течение 10 с, поток инертного газа (аргона)—минимальный с отключением на период атомизации.

Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. После вычитания величины поглощения излучения раствора контрольного опыта из величины поглощения излучения раствора пробы находят концентрацию свинца в растворе пробы по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В пять стаканов из шести вместимостью по 250 см³ помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000001; 0,0000015; 0,000002; 0,0000025 и 0,000003 г свинца. Во все стаканы помещают по 0,5 г электролитического хрома при массовой доле свинца до 0,0005 % и 0,25 г—при массовой доле свинца свыше 0,0005 %, приливают по 20 см³ соляной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.1. Раствор шестого стакана, не содержащий стандартного раствора В, служит для проведения контрольного опыта на содержание свинца в реактивах.

По полученным значениям поглощения излучения и соответствующим им содержаниям свинца строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где c — концентрация свинца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 13020.11—85 Хром металлический. Методы определения цинка, свинца и висмута

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.10.86 № 3086 срок введения установлен

с 01.07.87

Вводную часть после слов «(при массовой доле свинца от 0,0002 до 0,0012 %)» дополнить словами: «и атомно-абсорбционный метод определения цинка (при массовой доле цинка от 0,001 до 0,012 %)».

Пункты 2.1, 3.2. Заменить ссылки: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84.

Стандарт дополнить разделом — 4:

«4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении величины поглощения излучения цинка при длине волны 213,4 нм в пламени воздух-ацетилен с предварительным растворением навески в смеси соляной и азотной кислот.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями.

Лампа для определения цинка.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Хром электролитический с массовой долей цинка не более 2,10·10⁻⁴%.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77 в разбавленная 1:1.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 или по ГОСТ 4461—77.

Цинк металлический по ГОСТ 3540—79.

Стандартные растворы цинка

раствор А: 0,1000 г цинка растворяют в 20 см³ соляной кислоты (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе А равна 0,0002 г/см³.

100 Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация цинка в растворе Б равна 0,0005 г/см³.

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

Массовая концентрация цинка в растворе В равна 0,000005 г/см³.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г при массовой доле цинка до 0,005 % и 0,25 г при массовой доле цинка свыше 0,005 % помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, нагревают до растворения навески, затем приливают 5 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют в 5 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей.

Затем приливают 5 см³ соляной кислоты, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

(Продолжение см. с. 62)

Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 4.3.1 с добавлением 0,5 г или 0,25 г электролитического хрома.

4.3.3. Построение градуировочного графика

В шесть из семи колб вместимостью по 50 см³ последовательно отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, 4,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В. Раствор седьмой колбы служит контрольным опытом на загрязнение реактивов цинком.

Во все семь колб в зависимости от массовой доли цинка прибавляют 0,25 г или 0,5 г хрома электролитического. Затем приливают 5 см³ соляной кислоты и далее анализ проводят, как указано в п. 4.3.1.

4.3.4. Величину поглощения излучения (оптическую плотность) цинка измеряют параллельно в растворе пробы и контрольного опыта, в растворах для построения градуировочного графика, в растворе стандартного образца при длине волны 213,4 нм в пламени воздух-ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения оптической плотности раствора, не содержащего стандартный раствор цинка, из значений оптической плотности растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им содержаниям цинка.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят концентрацию цинка в растворе пробы по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом металлического хрома, проведенным через весь ход анализа

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю цинка (X) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где c — массовая концентрация цинка в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески, г.

4.4.2 Массовую долю цинка (X_1) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C(D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где C — массовая доля цинка в стандартном образце, %;

D — оптическая плотность анализируемого раствора металлического хрома;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2»

(ИУС № 1 1987 г.)