

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т**СУРЬМА****Методы определения свинца**

Antimony. Methods for the determination of lead

ГОСТ**1367.5—83****Взамен****ГОСТ 1367.5—76**

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6012 дата введения установлена **01.01.85**

Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

Настоящий стандарт устанавливает полярографический метод определения свинца от 0,02 % до 1,0 %, комплексометрический и хроматный методы определения свинца от 0,5 до 5,0 % в сурьме марок Су00, Су0, Су1 и Су2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 1367.0—83.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на полярографировании свинца на солянокислом фоне. Сурьму и олово, мешающие определению, отгоняют в виде бромидов при разложении навески с бромистоводородной кислотой.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф с наложением постоянного напряжения с ртутными электродами (катод ртутный капаящий, электролизер с выносным анодом. В анодное пространство залита ртуть и насыщенный раствор хлористого калия) или полярограф осциллографический типа ПО-5122, или переменноточковый типа ПУ-1.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 50, 100, 500 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 50, 100 см³ и 1 дм³.

Микробюретки с делениями по ГОСТ 1770—74 вместимостью 5 см³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Кислота аскорбиновая по НТД.

Калий хлористый по ТУ 6—09—5077—83, насыщенный раствор.

Ртуть металлическая по НТД.

Свинец по ГОСТ 3778—98, марки С1.

Раствор свинца, стандартный: навеску свинца массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 30 см³ азотной кислоты (1:3) и нагревают. После растворения навески раствор выпаривают до получения влажных солей, добавляют 15 см³ концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают почти досуха. Выпаривание повторяют еще дважды, используя каждый раз по 5 см³ соляной кислоты (1:1). К остатку приливают 250 см³ концентрированной соляной кислоты,

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

Издание с Изменением № 1, утвержденным в марте 1989 г. (ИУС 6—89).

нагревают, разбавляют водой, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг свинца.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску сурьмы массой 0,5 г марки Су00 или массой 0,2 г марок Су0, Су1, Су2 помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 100 см³ бромистоводородной кислоты и снова выпаривают досуха. Обработку бромистоводородной кислотой проводят дважды, добавляя каждый раз по 5 см³ бромистоводородной кислоты. Сухой остаток смачивают 10—15 каплями соляной кислоты (1:1), и вновь выпаривают досуха. Эту операцию повторяют два раза.

К сухому остатку приливают 30 см³ соляной кислоты (1:3) и нагревают 5 мин до полного растворения солей. Полученный раствор при анализе сурьмы марок Су00, Су0 и Су1 переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, а при анализе сурьмы марки Су2 переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Затем растворы доливают до метки соляной кислотой (1:3), хорошо перемешивают и дают отстояться. Если объем раствора 50 см³, его используют весь, а из объема 100 см³ отливают в сухой стакан часть раствора (30—50 см³), прибавляют 0,1 г аскорбиновой кислоты и оставляют на 15—20 мин.

Затем раствор переводят в электролизер, предварительно ополоснув его этим же раствором, и полярографируют свинец при потенциале пика минус 0,46 В. При работе на осциллографе период капания ртути из капилляра 5—6 с, задержка импульса 3—4 с, скорость подачи напряжения на электролитическую ячейку 0,25—0,58 В/с. Одновременно с анализируемыми пробами снимают полярограмму растворов сравнения свинца, приготовленных также, как пробы.

2.2.2. Для приготовления растворов сравнения свинца в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают из микробюретки стандартный раствор свинца в количестве 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 см³, что соответствует 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10 мг свинца. Объем растворов доводят до метки соляной кислотой (1:3), и перемешивают. В сухие стаканы вместимостью 50 см³ отливают приблизительно 30 см³ растворов, добавляют по 0,1 г аскорбиновой кислоты и через 15 мин снимают полярограмму.

Концентрация свинца в растворах сравнения соответственно равна 1; 2; 5; 10; 20; 40; 60; 80; 100 мг/дм³.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{H_1 \cdot c \cdot V \cdot 100}{H_2 \cdot m \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где H_1 — высота волны раствора анализируемой пробы, мм;

c — масса свинца в растворе сравнения, мг/дм³;

V — объем раствора анализируемой пробы, см³;

H_2 — высота волны раствора сравнения, мм;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

2.3.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля свинца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,020 до 0,040 включ.	0,005	0,006
Св. 0,040 » 0,100 »	0,010	0,012
» 0,100 » 0,200 »	0,02	0,024
» 0,20 » 0,40 »	0,03	0,04
» 0,40 » 1,00 »	0,05	0,06

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на выделении свинца в виде сульфата и его титровании трилоном Б в ацетатно-буферном растворе при pH 5—6 в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Сурьму, мешающую определению, отгоняют в виде бромидов при разложении навески с бромом или бромистоводородной кислотой.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 50, 100 см³.

Колбы широкогорлые стеклянные лабораторные по ГОСТ 23932—90 вместимостью 250 см³.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 500 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 1 дм³.

Пипетки с делениями по НТД вместимостью 2, 5, 10 см³.

Бюретки по НТД вместимостью 25 см³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:6, 1:20.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77.

Ксиленоловый оранжевый: 0,5 г ксиленолового оранжевого смешивают в фарфоровой ступке с 50 г азотнокислого калия; служит индикатором при титровании.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор: 250 г уксуснокислого аммония растворяют в воде, приливают 8 см³ концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 дм³. Раствор должен иметь pH = 5,7—6,0, что проверяют по универсальной индикаторной бумаге.

Свинец по ГОСТ 3778—98 марки С1.

Раствор свинца стандартный: навеску свинца массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 30 см³ азотной кислоты (1:3) и нагревают. Раствор разбавляют водой, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 2 мг свинца.

Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,01 моль/дм³ раствор: 3,7225 г трилона Б растворяют в воде, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

3.2. Установка титра трилона Б

Для установки титра 0,01 М раствора трилона Б отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора свинца в широкогорлую колбу вместимостью 250—300 см³ и приливают 5 см³ концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы выпаривают досуха, охлаждают и приливают 20 см³ серной кислоты (1:6). Колбу закрывают часовым стеклом, кипятят в течение 1 мин, охлаждают и оставляют на 1 ч в холодной проточной воде.

Осадок сернокислого свинца отфильтровывают через шарик из фильтробумажной массы, промывают осадок и колбу 2—3 раза холодным раствором серной кислоты (1:20) и 1—2 раза холодной водой. Далее растворение осадка и титрование свинца осуществляется в соответствии с п. 3.3.3.

Титр 0,01 моль/дм³ раствора трилона Б (T), определяемый по свинцу, вычисляют по формуле

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

где m — масса свинца в аликвотной части стандартного раствора, г;

V — объем 0,01 моль/дм³ раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

3.1, 3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Разложение с бромом

Навеску сурьмы массой 1 г (при массовой доле свинца до 2 %) или массой 0,5 г (при более высоком содержании свинца) помещают в широкогорлую колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты (1:1), а затем осторожно, по каплям (при непрерывном перемешивании) 2 см³ брома (реакция идет бурно). Полученный раствор выпаривают при помешивании и умеренном нагревании досуха. Сухой остаток смачивают 2 см³ соляной кислоты, обмывая ею стенки колбы, приливают 0,5 см³ брома и снова выпаривают раствор досуха. Для полного удаления сурьмы

обработку осадка соляной кислотой и бромом еще раз повторяют. Затем к сухому осадку приливают 5 см³ серной кислоты (1:1) и вновь выпаривают досуха.

3.3.2. Разложение с бромистоводородной кислотой

Навеску сурьмы массой 1 г (при массовой доле свинца до 2 %) или массой 0,5 г (при более высоком содержании свинца) помещают в широкогорлую колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 10 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем приливают 10 см³ бромистоводородной кислоты и вновь раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 см³ бромистоводородной кислоты и 3 см³ концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы выпаривают досуха.

3.3.3. Выделение сульфата свинца, определение содержания свинца

В сухой остаток после разложения добавляют 20 см³ серной кислоты (1:6), колбу закрывают часовым стеклом и кипятят в течение 1 мин. Затем содержимое колбы охлаждают в проточной воде в течение 1 ч и отфильтровывают через шарик из фильтробумажной массы. Осадок сульфата свинца и колбу промывают 2—3 раза холодным раствором серной кислоты (1:20), а затем 1—2 раза холодной водой.

Осадок вместе с фильтробумажной массой стеклянной палочкой переводят в колбу, в которой проводили разложение навески, приливают 25 см³ раствора уксуснокислого аммония, промывая им воронку и стенки колбы. Затем воронку и стенки колбы обмывают 100 см³ горячей воды и содержимое колбы нагревают в течение 5—10 мин, не доводя до кипения.

После охлаждения раствора добавляют 0,1—0,2 г смеси ксиленолового оранжевого с нитратом калия и титруют свинец раствором трилона Б до перехода фиолетово-красной окраски раствора в желтую.

3.4. Обработка результатов

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

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

где V — объем 0,01 моль/дм³ раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

T — титр 0,01 моль/дм³ раствора трилона Б по свинцу, г/см³;

m — масса навески сурьмы, г.

3.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля свинца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,40 до 1,00 включ.	0,05	0,06
Св. 1,00 * 2,00 *	0,10	0,12
* 2,00 * 5,00 *	0,20	0,24

3.4.1, 3.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ХРОМАТНЫЙ МЕТОД

Определение свинца проводят йодометрическим методом после осаждения в виде хромата. Сурьму, мешающую осаждению хромата свинца, предварительно удаляют в виде бромида.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Микробюретки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 5 см³.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 100 см³.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 500 см³.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 5 и 10 см³.

Воронки стеклянные по ГОСТ 23932—90.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, 15 %-ный раствор.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, 10 %-ный раствор.

Натрий серионатистокислый (тиосульфат) по ГОСТ 27068—86, 0,025 моль/дм³ раствор.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, 10 %-ный раствор.

Крахмал по ГОСТ 10163—76, 1 %-ный свежеприготовленный раствор.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Разложение с бромом

Навеску сурьмы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты (1:1), а затем осторожно, по каплям (при непрерывном перемешивании) 2 см³ брома (реакция проходит бурно). Полученный раствор выпаривают при умеренном нагревании досуха. Для полного удаления сурьмы остаток растворяют в 2 см³ соляной кислоты, обмывая ею стенки стакана, приливают еще приблизительно 0,5 см³ брома и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают 10—15 каплями соляной кислоты (1:1) и вновь выпаривают досуха. Эту операцию повторяют два раза.

4.2.2. Разложение с бромистоводородной кислотой

Навеску сурьмы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты, выпаривая на песчаной бане досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ бромистоводородной кислоты и снова выпаривают на песчаной бане досуха. Обработку бромистоводородной кислотой повторяют, добавляя 5 см³ бромистоводородной кислоты. Сухой остаток смачивают 10—15 каплями соляной кислоты (1:1) и вновь выпаривают досуха. Эту операцию повторяют два раза.

4.2.3. Осаждение хромата свинца и определение содержания свинца

Сухой остаток после разложения смачивают 8—10 каплями соляной кислоты (1:1), слегка нагревают для растворения солей, приливают 50 см³ раствора уксуснокислого натрия и нагревают раствор до кипения. Приливают 20 см³ раствора двухромовокислого калия, раствор с осадком кипятят 5—10 минут и оставляют в теплом месте на 2 ч.

По истечении указанного времени осадок отфильтровывают через фильтр или шарик из фильтробумажной массы и промывают горячей водой до полного обесцвечивания фильтра. Воронку с осадком помещают на колбу вместимостью 500 см³. Осадок хромата свинца на фильтре и оставшийся в стакане растворяют в два приема 10 см³ горячей соляной кислоты (1:1), чередуя с промыванием горячей водой, до обесцвечивания фильтра. Полученный раствор охлаждают, доводят объем водой до 200 см³, добавляют 10 см³ раствора йодистого калия. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя последний до слабо-желтой окраски, затем приливают 3—4 капли раствора крахмала и продолжают титрование до перехода сине-фиолетовой окраски в зеленую.

4.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{V \cdot 0,001725 \cdot 100}{m},$$

где V — объем 0,025 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³;

0,001725 — количество свинца, соответствующее 1 см³ точно 0,025 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия, г;

m — масса навески сурьмы, г.

4.3.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля свинца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,4 до 1,0 включ.	0,05
Св. 1 * 2 *	0,1
* 2 * 5 *	0,2

4.3.1, 4.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**