

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ

Издание официальное

БЗ 11—98

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Н. Семавин, Э.Н. Гадзалов, Э.Б. Маковская, В.Г. Соколова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.04.80 № 1981

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15934.2—70

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	3.1	ГОСТ 4217—77	3.1
ГОСТ 244—76	2.1	ГОСТ 4461—77	2.1, 3.1
ГОСТ 1467—93	2.1	ГОСТ 4463—76	3.1
ГОСТ 2082.0—81	1.2	ГОСТ 4518—75	2.1, 3.1
ГОСТ 3117—78	3.1	ГОСТ 4658—73	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1	ГОСТ 10929—76	2.1
ГОСТ 3640—94	2.1, 3.1	ГОСТ 11293—89	2.1
ГОСТ 3760—79	2.1, 3.1	ГОСТ 26100—84	1.2
ГОСТ 3769—78	3.1	ГОСТ 27067—86	3.1
ГОСТ 3778—77	2.1, 3.1	ГОСТ 27329—87	1.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1		

5. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 16.04.91 № 507

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., апреле 1991 г. (ИУС 7—85, 7—91)

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 26.04.99. Подписано в печать 28.05.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,80.
Тираж 116 экз. С2915. Зак. 462.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. “Московский печатник”, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

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**КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ****Методы определения свинца, цинка и кадмия****ГОСТ
15934.2—80**Copper concentrates.
Methods for determination of lead, zinc and cadmium

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.81

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает полярографический метод определения массовой доли свинца, цинка от 0,01 до 3 % каждого, кадмия от 0,04 до 0,3 % и комплексонометрический метод определения массовой доли свинца, цинка от 3 до 12 % каждого.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0 и ГОСТ 26100.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).**2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СВИНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ**

Метод основан на полярографическом определении свинца на фоне 2,4 М раствора соляной кислоты, цинка и кадмия — 1 М хлоридно-аммиачном фоне. Медь, мешающую определению, отделяют тиосульфатом натрия.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф с наложением постоянного напряжения.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:19.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, свежеприготовленные 0,25 и 1 %-ный растворы: 0,25 и 1,0 г желатина помещают в стаканы вместимостью по 250 см³, прибавляют по 30—40 см³ воды и оставляют на 1 ч, периодически помешивая смесь стеклянной палочкой. Затем стаканы с содержимым помещают в горячую воду и при перемешивании нагревают до растворения желатина. Растворы охлаждают, разбавляют водой до 100 см³ и вновь перемешивают.

Железо восстановленное.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Цинк гранулированный по ГОСТ 3640.

Свинец не ниже марки СО по ГОСТ 3778.

Кадмий марки КД00 или КД0 по ГОСТ 1467.

Натрий сернистокислый 7-водный, насыщенный раствор.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:1 и 1:3.

Натрий сернистоокислый.

Натрий серноватистоокислый тиосульфат натрия по ГОСТ 244, раствор 200 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор 1:10.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518, раствор 200 г/дм³.

Аммиачно-хлоридный фон: в колбу вместимостью 1000 см³ помещают 50 г хлористого аммония и 50 г сернистоокислого натрия, приливают 200 см³ аммиака, 100 см³ раствора желатина концентрацией 10 г/дм³, разбавляют водой до 1000 см³ и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. Срок хранения 10—15 сут.

Стандартные растворы свинца:

раствор А: 1,000 г свинца растворяют в 25 см³ разбавленной 1:3 азотной кислоты, раствор выпаривают до 2—3 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты и снова выпаривают почти досуха. После охлаждения выпаривание повторяют еще раз с 5 см³ соляной кислоты. Затем к остатку приливают 200—300 см³ 3 н. раствора соляной кислоты и, если образовался осадок, смесь нагревают до растворения осадка. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки 3 н. раствором соляной кислоты и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг свинца;

раствор Б: отбирают пипеткой 10 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки 3 н. раствором соляной кислоты и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг свинца.

Стандартные растворы цинка:

раствор А: 1,000 г цинка помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10—20 см³ воды, соляную кислоту порциями по 4—5 см³ до полного растворения металла и затем еще 40 см³. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг цинка;

раствор Б: отбирают пипеткой 10 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:19, и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг цинка.

Стандартные растворы кадмия:

раствор А: 1,000 г кадмия помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают 20—25 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор выпаривают до 2—3 см³. Выпаривание повторяют еще два раза с 10 см³ соляной кислоты. После охлаждения приливают 10 см³ соляной кислоты и нагревают содержимое колбы до растворения солей, затем приливают еще 150 см³ соляной кислоты, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 1 мг кадмия;

раствор Б: отбирают пипеткой 10 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки разбавленной 1:19 соляной кислотой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг кадмия.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.2; 2.2.1. **(Исключены, Изм. № 1).**

2.3. **Проведение анализа**

2.3.1. **Определение массовой доли цинка и кадмия**

Навеску медного концентрата массой 0,25—2 г в зависимости от массовой доли цинка и кадмия помещают в стакан вместимостью 200 см³, приливают 30—35 см³ соляной кислоты, добавляют 0,2—1 г фтористого аммония и выпаривают раствор до влажного остатка. Затем приливают 15 см³ азотной кислоты и выпаривают до влажного остатка. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривание повторяют. Эту операцию проводят еще один раз, выпаривая досуха.

К сухому остатку добавляют 10—15 см³ раствора серной кислоты 1:1 и упаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают и приливают 40—50 см³ воды, кипятят до растворения сульфатов. Затем приливают еще 100 см³ воды и из горячего раствора осаждают медь 20—25 см³ горячего раствора тиосульфата натрия. Кипятят до полной коагуляции осадка и затем фильтруют через простой бумажный фильтр, промывая его 10—12 раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

К фильтрату добавляют 10 см³ раствора перекиси водорода и кипятят до удаления сернистого газа, затем раствор выпаривают досуха. Охлаждают, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1), помещают раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, куда предварительно налито 20 см³ аммиака, разбавляют фоном до метки и перемешивают.

Наливают в электролизер 15—20 см³ анализируемого раствора и полярографируют цинк в интервале потенциалов от минус 1,1 до минус 1,6 В, кадмий — от минус 0,5 до 1,0 В по отношению к ртутному аноду.

В этих же условиях полярографируют растворы сравнения цинка и кадмия. Для этого в ряд мерных колб вместимостью 100 см³ наливают по 20 см³ аммиака, 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и пипеткой отмеривают 2,4 и 8 см³ стандартного раствора А цинка или кадмия и 1, 2, 4 см³ стандартного раствора Б цинка или кадмия. Охлаждают, разбавляют фоном до метки и перемешивают. Полярографируют как описано выше.

2.3.2. Определение массовой доли свинца

Навеску медного концентрата 0,5—1 г помещают в стакан или колбу вместимостью 200—300 см³, смачивают водой, прибавляют 0,2—0,5 г фтористого аммония, приливают 10—15 см³ соляной кислоты и нагревают до кипения, закрыв стакан покровным стеклом. Затем стекло снимают, обмывают его небольшим количеством воды и приливают в стакан 5—10 см³ азотной кислоты, выпаривают до влажного остатка. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают до влажного состояния. Прибавляют вновь 5 см³ соляной кислоты и выпаривание повторяют.

К влажному остатку приливают 25—30 см³ раствора соляной кислоты (1:3), кипятят 2—3 мин, охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки раствором соляной кислоты (1:3) и перемешивают.

Дают осесть нерастворившемуся остатку и переносят 20—25 см³ раствора в сухой стакан. Добавляют 0,5 г порошка восстановленного железа, перемешивают и оставляют стоять до полного обесцвечивания раствора восстановления трехвалентного железа.

Раствор после обесцвечивания фильтруют через плотный фильтр и собирают фильтрат в сухой стакан, отбрасывая его первые порции. Избыток железного порошка можно не фильтровать, а задерживать в стакане магнитом, прикасаясь им к внешней стороне стакана.

К фильтрату в стакане прибавляют 5—6 капель раствора желатина, перемешивают и полярографируют в электролизере с выносным анодом в интервале потенциалов от минус 0,2 до минус 0,7 В.

Одновременно полярографируют растворы сравнения свинца. Для этого в ряд мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 2,4 и 8 см³ стандартного раствора А свинца и 1, 2, 4 см³ стандартного раствора Б свинца, приливают 25—50 см³ раствора хлорного железа, разбавляют водой до метки и перемешивают. Далее поступают как описано в п. 2.3.2.

2.3—2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.3—2.3.6. (Исключены, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

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

где H — высота волны, полученная при полярографировании испытуемого раствора, мм;

V — объем мерной колбы, в которую помещен испытуемый раствор перед удалением кислорода, см³;

K — средняя величина отношений высот волн, полученных при полярографировании растворов сравнения, к концентрациям этих же растворов, $\frac{\text{мм}}{\text{мг/дм}^3}$;

m — масса навески концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Разность наибольшего и наименьшего результатов трех параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать значений абсолютных допусаемых расхождений сходимости (d_n) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 1—3.

Таблица 1

Массовая доля свинца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений (d_n)	анализов (D)
От 0,010 до 0,040 включ.	0,018	0,021
Св. 0,040 » 0,080 »	0,024	0,028
» 0,080 » 0,100 »	0,030	0,035
» 0,100 » 0,200 »	0,036	0,042
» 0,200 » 0,400 »	0,048	0,056
» 0,40 » 0,80 »	0,06	0,07
» 0,80 » 1,00 »	0,12	0,14
» 1,00 » 3,00 »	0,17	0,20
» 3,00 » 6,00 »	0,19	0,22
» 6,00 » 10,00 »	0,24	0,28
» 10,00 » 15,00 »	0,29	0,34

Таблица 2

Массовая доля цинка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений (d_n)	анализов (D)
От 0,010 до 0,040 включ.	0,018	0,021
Св. 0,040 » 0,080 »	0,024	0,028
» 0,080 » 0,100 »	0,030	0,035
» 0,100 » 0,200 »	0,036	0,042
» 0,200 » 0,400 »	0,048	0,056
» 0,40 » 0,80 »	0,06	0,07
» 0,80 » 1,00 »	0,10	0,11
» 1,00 » 2,00 »	0,14	0,17
» 2,00 » 3,00 »	0,19	0,22
» 3,00 » 4,00 »	0,21	0,25
» 4,00 » 5,00 »	0,24	0,28
» 5,00 » 6,00 »	0,26	0,31
» 6,00 » 7,00 »	0,30	0,35
» 7,00 » 9,00 »	0,33	0,41
» 9,00 » 12,00 »	0,36	0,42

Таблица 3

Массовая доля кадмия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений (d_n)	анализов (D)
От 0,040 до 0,100 включ.	0,012	0,014
Св. 0,100 » 0,300 »	0,024	0,028

2.4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют в соответствии с ГОСТ 27329 не реже одного раза в квартал.

Результаты анализа проб считаются правильными, если при использовании стандартного образца воспроизведенная массовая доля данного компонента в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на $0,71D$ (табл. 1—3).

2.4.2, 2.4.3. (Измененная редакция, Изм. № 2).

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА

Метод основан на титровании раствором трилона Б ионов свинца и цинка в ацетатно-буферной среде с индикатором ксиленоловым оранжевым после связывания мешающих определению элементов с комплексообразователями.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1, 1:9 и 1:99.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 200 г/дм³, подкисленный уксусной кислотой до рН 5,4—5,9.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 100 г/дм³.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518 и раствор 200 г/дм³.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 100 г/дм³.

Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27067, раствор 200 г/дм³.

Ксиленоловый оранжевый индикатор; смесь с азотнокислым калием (смешивают ксиленоловый оранжевый с азотнокислым калием в соотношении 1:100) или 0,5 %-ный раствор (срок хранения 1 месяц).

Буферный раствор: 125 см³ уксусной кислоты смешивают со 135 см³ аммиака, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают (рН раствора 5,6—5,8; проверяют с помощью рН-метра).

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N'N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652; 0,0125 и 0,025 М растворы: 4,652 и 9,305 г трилона Б соответственно растворяют в 200—250 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки, перемешивают и отфильтровывают.

Триэтанолламин, раствор 100 г/дм³.

Свинец не ниже марки С-1 по ГОСТ 3778.

Цинк гранулированный по ГОСТ 3640.

Стандартный раствор свинца: 2,500 г свинца помещают в коническую колбу, прибавляют 50 см³ разбавленной 1:1 азотной кислоты и нагревают до растворения. Раствор охлаждают, разбавляют водой примерно до 100 см³ и кипятят 10—15 мин для удаления окиси азота. Затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,01 г свинца.

Стандартный раствор цинка: 1,000 г цинка растворяют в 25 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты при нагревании. Раствор выпаривают до 3—5 см³, прибавляют 25 см³ воды, 20 см³ соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,01 г цинка.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.2. (Исключен, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску медного концентрата массой 1,00 г (при массовой доле свинца, цинка до 6 %) или 0,50 г (при массовой доле свинца, цинка свыше 6 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 15—25 см³ соляной кислоты (1:1) и нагревают раствор в течение 15—20 мин. Затем раствор выпаривают до объема 5—7 см³, охлаждают, добавляют 10—15 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до прекращения выделения окиси азота. Снова охлаждают, приливают 10—20 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты (если остаток темного цвета, добавляют 1—2 капли азотной кислоты и продолжают нагревание до обесцвечивания остатка, при необходимости операцию повторяют). Охлаждают, приливают 5—10 см³ воды и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 60—100 см³ и кипятят 5—10 мин.

Колбу помещают в ванночку под проточную воду и охлаждают в течение 2 ч. Осадок фильтруют на тампон из фильтробумажной массы и промывают серной кислотой (1:99) до отрицательной реакции промывных вод на ион железа с раствором роданистого аммония и затем еще два раза водой.

Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и выпаривают при нагревании до объема 50 см³. Сохраняют для определения цинка.

3.3.2. Для определения свинца осадок вместе с тампоном переносят в колбу, в которой проводилось осаждение. Воронку промывают 30—35 см³ раствора уксуснокислого аммония, собирая раствор в ту же колбу. Содержимое колбы нагревают до температуры, близкой к кипению, и оставляют на 15—20 мин, время от времени перемешивая. Раствор охлаждают, в случае слабо желтой окраски прибавляют 2—3 см³ триэтанолламина, разбавляют водой до 150—200 см³ и добавляют 20—50 мг или 2—3 капли раствора ксиленолового оранжевого. Цвет раствора должен быть бледно-

фиолетовым. Если раствор окрашен в розовый цвет, добавляют по каплям разбавленный 1:1 аммиак до появления фиолетовой окраски и титруют раствором трилона Б до перехода окраски в желтый цвет.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

3.3.3. **(Исключен, Изм. № 1).**

3.3.4. Фильтрат, полученный по п. 3.3.1, переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют небольшими порциями аммиак до начала появления осадка гидроокисей, затем 2—3 капли соляной кислоты (1:1), 20 см³ раствора фтористого аммония, 10 см³ раствора тиосульфата натрия и 20 см³ буферного раствора, 20—50 мг индикатора или 2—3 капли его раствора и титруют цинк трилоном Б до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3.5. *Установка титра 0,0125 и 0,025 М растворов трилона Б*

3.3.5.1. **(Исключен, Изм. № 2).**

3.3.5.2. Навеску цинка массой 0,020 или 0,030 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и оставляют на теплом месте 1—2 ч до полного растворения цинка. Раствор разбавляют водой до объема 200 см³, прибавляют 8 г сернокислого аммония, 1—2 г фтористого аммония, приливают 2—3 капли ксиленолового оранжевого и нейтрализуют разбавленным 1:1 аммиаком до появления бледно-розовой окраски. Прибавляют 30—40 см³ буферного раствора и титруют цинк соответственно 0,0125 или 0,025 М раствором трилона Б до перехода окраски раствора из фиолетовой в желтую.

Титр раствора трилона Б, выраженный в граммах цинка (T_1) или свинца (T_2), вычисляют по формулам:

$$T_1 = \frac{m}{V},$$

$$T_2 = \frac{m \cdot 3,1692}{V},$$

где m — масса навески цинка, г;

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

3,1692 — коэффициент пересчета цинка на свинец.

3.4. **Обработка результатов**

3.4.1. Массовую долю свинца или цинка (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},$$

где T — титр раствора трилона Б по свинцу или цинку;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование свинца или цинка, см³;

m — масса навески концентрата, г.

3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений и анализов — по п. 2.4.2.

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

3.4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют по п. 2.4.3.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).