



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р

—
20

ЛОМ И ОТХОДЫ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Определение массовой доли свинца титриметрическим комплексонометрическим методом

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Москва
Российский институт стандартизации

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 372 «Редкие и редкоземельные металлы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от _____ 20__ г. № _____

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.rst.gov.ru)

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 202

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

Введение

1	Область применения.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Термины и определения.....
4	Обозначения и сокращения
5	Общие требования
6	Сущность метода
7	Требования к условиям проведения анализа
8	Требования к квалификации персонала
9	Средства измерений, материалы, реактивы и растворы, вспомогательное оборудование
10	Подготовка к проведению анализа
11	Проведение анализа
12	Обработка результатов анализа
13	Оформление результатов анализа
14	Точность метода измерений.....
15	Требования безопасности
Приложение А	Значения погрешности, пределов повторяемости и воспроизводимости

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЛОМ И ОТХОДЫ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Определение массовой доли свинца

титриметрическим комплексометрическим методом

Scrap and waste of lead batteries. Determination of the mass fraction of lead by the titrimetric complexometric method

Дата введения — — —

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический комплексометрический метод определения массовой доли свинца от 40 % до 95 % в ломе и отходах свинцовых аккумуляторов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.011 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3117 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'- тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 22180 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 25086 Цветные металлы и их сплавы Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28192 Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний

ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29169 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251 (ИСО 385-1-84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования

ГОСТ Р 55878 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

ГОСТ Р 58144 Вода дистиллированная. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то

положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по РМГ 29 [1], РМГ 61 [2], РМГ 76 [3], РМГ 91 [4], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 результат анализа, $\bar{X}$: Среднее значение (среднее арифметическое значение или медиана) результатов единичного определения.

3.2 предел повторяемости, r : Допускаемое для принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим из результатов единичного определения, полученных в условиях повторяемости.

3.3 условия повторяемости: Условия, при которых результаты единичного определения получают по одной методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений).

3.4 предел воспроизводимости, R : Допускаемое для принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости.

3.5 условия воспроизводимости: Условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории).

3.6 аликвотная часть (раствора): Объем раствора, номинально необходимый для проведения анализа по конкретной методике, кратный объему раствора, подготовленного для анализа.

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

T – массовая концентрация раствора трилона Б по свинцу;

m – масса навески свинца, содержащаяся в аликвотной части стандартного раствора;

$\bar{V}$ – средний (из трёх параллельных) объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора свинца;

V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвотной части пробы;

V_k – объем исходного раствора;

V_a – аликвотная часть раствора;

m – масса навески пробы;

$\bar{X}$ – результат анализа;

Δ – погрешность результатов анализа;

$\pm\Delta$ – доверительные границы, в которых абсолютная (относительная) погрешность любого из совокупности результатов измерений, получаемых по данной методике измерений, находится с принятой доверительной вероятностью $P = 0,95$;

P – доверительная вероятность;

r – предел повторяемости результатов измерений для двух параллельных определений;

R – предел воспроизводимости.

5 Общие требования

5.1 Общие требования к методам анализа – в соответствии с ГОСТ 25086.

5.2 Отбор и подготовку проб к анализу проводят по ГОСТ 28192.

6 Сущность метода

Метод основан на титровании уксуснокислого свинца трилоном Б при уровне pH среды 5,5–6,0 в присутствии ксиленолового оранжевого до изменения окраски из фиолетовой в желтую.

Определению свинца не мешает сурьма при ее массовой доле в анализируемом материале до 12 %.

7 Требования к условиям проведения анализа

7.1 Температура окружающего воздуха – от 18 °С до 25 °С;

7.2 Относительная влажность – от 30 % до 80 %;

7.3 Атмосферное давление – 97,3–104,6 кПа (730–780 мм рт. ст.).

8 Требования к квалификации персонала

К выполнению анализов и (или) обработке результатов допускаются лица, прошедшие профессиональную подготовку, владеющие техникой количественного химического анализа и основами его метрологического обеспечения.

9 Средства измерений, аппаратура, материалы, реактивы и растворы, вспомогательное оборудование

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, класс точности II;
- термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 28498;
- барометр-анероид по согласованной нормативно-технической документации;
- гигрометр по согласованной нормативно-технической документации;
- печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры $(800 \pm 50) ^\circ\text{C}$;
- электрическая плита с закрытой спиралью по согласованной нормативно-технической документации;
- посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336;
- посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770;
- пипетки по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- бюретки по ГОСТ 29251;
- фильтры беззольные «синяя лента» по согласованной нормативно-технической документации;
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144;
- соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$, приготовленный в соответствии с 10.1;
- спирт этиловый по ГОСТ Р 55878;
- кислота уксусная по ГОСТ 61;
- ксиленоловый оранжевый по согласованной нормативно-технической документации: в виде хорошо растертой смеси с хлористым натрием в соотношении 1:100 (условия хранения – ёмкость из темного стекла);
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота щавелевая по ГОСТ 22180;
- кислота серная по ГОСТ 4295, разбавленная в соотношении 1:1 и 1:50;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор с массовой долей 200 г/дм^3

10 Подготовка к проведению анализа

10.1 Раствор соли динатриевой этилендиамина-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты 2-водной (трилон Б) молярной концентрации 0,02 моль/дм³

Для приготовления раствора 7,445 г трилона Б растворяют в 200 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

10.2 Приготовление стандартного раствора свинца

Навеску свинца массой 2,000 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 40 см³ азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Удаляют окислы азота кипячением, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,002 г свинца.

10.3 Установка массовой концентрации раствора трилона Б по свинцу

10.3.1 В стакан вместимостью 400 см³ отбирают 50 см³ стандартного раствора свинца, приливают 40 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и осторожно выпаривают раствор на печке до выделения паров серной кислоты. Далее анализ ведут, как указано в 11.2.

10.3.2 Массовую концентрацию раствора трилона Б по свинцу T , г/см³, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{m}{\bar{V}}, \quad (1)$$

где m – масса навески свинца, содержащаяся в аликвотной части стандартного раствора, г;

$\bar{V}$ – средний (из трёх параллельных) объём раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

11 Проведение анализа

11.1 Подготовка пробы

Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, прибавляют 2 г щавелевой кислоты, приливают 20 см³ азотной кислоты, накрывают фарфоровой чашкой и растворяют при нагревании в течение 15 мин. Затем снимают чашку, обмывают ее водой, приливают 10 см³ соляной кислоты и 10 см³ азотной кислоты, накрывают чашкой и кипятят

раствор 15 мин. Снимают стакан с печки, обмывают чашку и стенки стакана водой, приливают 15 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 5 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Операцию повторяют до полного разрушения в осадке черных частиц.

Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и выпаривают досуха. К охлажденному остатку приливают 200 см³ раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), накрывают стакан чашкой и кипятят 15–20 мин. при сильном нагреве до получения прозрачного раствора. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:1) и перемешивают.

11.2 Выполнение измерений

Аликвотную часть полученного раствора пробы объемом 25 см³ помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 40 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают 120–150 см³ воды, нагревают до кипения и охлаждают. Затем приливают при помешивании 40 см³ этилового спирта (для лучшей коагуляции осадка) и оставляют на 4 часа (можно оставить на ночь).

Выделившийся осадок сернокислого свинца отфильтровывают через фильтр «синяя лента», стакан 3 раза ополаскивают серной кислотой (разбавленной в соотношении 1:50) и промывают осадок этой же кислотой 8–10 раз, а затем 4–5 раз водой.

Фильтр с осадком разрывают на две части и помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, приливают 50 см³ раствора уксуснокислого аммония, помещают стеклянную палочку, которой тщательно разрыхляют фильтр, накрывают стакан фарфоровой чашкой, нагревают до кипения и слабо кипятят в течение 20 мин.

Раствор вместе с фильтром переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, стенки стакана и чашку тщательно обмывают горячей водой и доводят объем раствора до 250 см³. В полученный раствор прибавляют 0,1 г индикатора ксиленолового оранжевого титруют свинец раствором трилона Б до перехода окраски раствора из фиолетовой в желтую.

12 Обработка результатов анализа

12.1 Массовую долю свинца, X , %, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{T \cdot V \cdot V_k}{V_a \cdot m} \cdot 100, \quad (2)$$

где T – массовая концентрация раствора трилона Б по свинцу, г/см³;
 V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;
 V_k – объем исходного раствора, см³;
 V_a – аликвотная часть раствора, см³;
 m – масса навески пробы, г.

12.2 За результат анализа $\bar{X}$ принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

13 Оформление результатов анализа

13.1 Совместно с результатом измерений представляют характеристику погрешности и представляют в виде $\bar{X} \pm \Delta$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$),

где $\bar{X}$ – результат анализа, %;
 Δ – погрешность результатов анализа, %.

13.2 Результат анализа оформляют протоколом, записью в журнале или регистрируют на электронных носителях.

14 Точность метода измерений

14.1 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице А.1.

14.2 При контроле точности результатов анализа с применением метода добавок, найденная величина добавки должна отличаться от введенной ее величины не более чем на величину, равную

$$0,71 \sqrt{R^2 + R_{\delta}^2}, \quad (4)$$

где R и R_{δ} – допускаемые расхождения (предел воспроизводимости) двух результатов анализа для пробы и пробы с добавкой соответственно.

Если расхождения между результатами превысят допускаемую величину, то проводят повторные измерения.

15 Требования безопасности

15.1 Помещение, в котором проводится анализ, должно быть оборудовано общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021.

15.2 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

15.3 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019. а также требования, изложенные в технической документации на оборудование.

15.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

15.5 Персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, специальной обувью и другими средствами индивидуальной защиты в соответствии с ГОСТ 12.4.011

15.6 Утилизация отработанных проб, реактивов должна осуществляться в соответствии с действующими в лаборатории (на предприятии) нормативными документами.

Приложение А
(обязательное)

Значения погрешности, пределов повторяемости и воспроизводимости

Значения погрешности, пределов повторяемости и воспроизводимости результатов измерений указаны в таблице А.1.

Таблица А.1

В процентах

Массовая доля свинца	Характеристика погрешности Δ ($P = 0,95$)	Допускаемое расхождение	
		Предел повторяемости r ($P = 0,95$)	Предел воспроизводимости R ($P = 0,95$)
От 40 до 95 включ.	0,6	0,6	0,8

Библиография

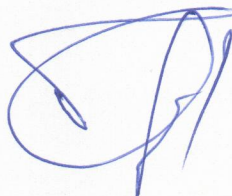
- | | |
|---|--|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29–2013 | Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения |
| [2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61–2010 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки |
| [3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |
| [4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 91–2019 | Государственная система обеспечения единства измерений. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы |

УДК 669.054.8:546.815:006.354

ОКС 77.120.01
77.040.30

Ключевые слова: лом и отходы, свинцовые аккумуляторы, свинец, массовая доля, трилон Б, титриметрический метод

Заместитель директора НИЦ «Металлест»
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»



К.А. Чудный

Директор ЦССМ
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»



С.А. Горшков