УДК 666.232.91:546.22.06:006.354 Группа А59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ШПАТ ПЛАВИКОВЫЙ

Метод определения серы (сульфидной)

Fluorite. Method for the determination of sulphide sulphur content

ГОСТ 7619.8—81

Взамен ГОСТ 7619.8—70

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1195 срок действия установлен

снять ограничение срока действия (4-92)

с 01.01. 1982 г.
до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на плавиковый шпат и устанавливает объемный метод определения серы (сульфидной) при массовой доле от 0,05 до 0,5 %.

Метод основан на разложении сульфидов и дисульфидов соляной кислотой. Выделившийся сернистый водород поглощают раствором ацетата кадмия с образованием сульфида кадмия. Последний титруют раствором йода, избыток которого затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 7619.0—81.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:

установку для определения содержания серы (сульфидной) (см. чертеж);

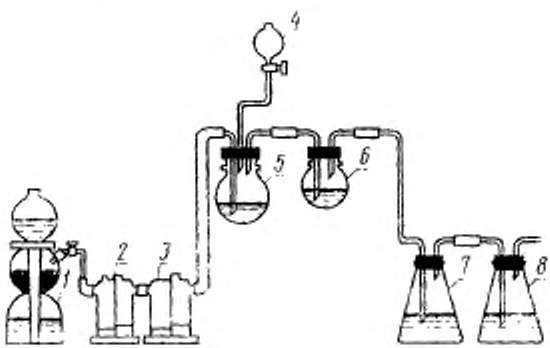
кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:9;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, разбавленную 1:1 и 1:5;

кислоту уксусную по ГОСТ 61—75;

титрованный раствор йода, 0,05 н.; готовят из фиксанала 0,1 н. соответствующим разбавлением. Раствор хранят в склянке из темного стекла;

gost.e-ecolog.ru



1—аппарат Киппа для получения углекислого газа; *2*—склянка Тищенко с раствором сульфата меди; *3*—склянка Тищенко с водой; *4*—капельная воронка; *5*—колба вместимостью 500 см³ для разложения навески; *6*—колба для улавливания паров соляной кислоты; *7*—первый приемник; *8*—второй приемник

раствор серноватистокислого натрия (тиосульфат) 0,05 н. готовят из фиксанала 0,1 н. соответствующим разбавлением. Раствор хранят в склянке из темного стекла;

титрованный раствор двухромовокислого калия, 0,05 н.; готовят из фиксанала 0,1 н. соответствующим разбавлением;

калий йодистый по ГОСТ 4232—74, свежеприготовленный раствор;

крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, 1%-ный свежеприготовленный раствор,

кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824—79, раствор; готовят следующим образом: 50 г соли и 10 см³ уксусной кислоты растворяют в 1000 см³ воды;

хрома окись по ГОСТ 3776—78;

цинк гранулированный по ГОСТ 989—75;

спирт этиловый гидролизный ректификованный;

медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор 40 г/дм³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску плавикового шпата массой 3—5 г (в зависимости от содержания сульфидной серы) помещают в колбу для разложения навески, смачивают несколькими каплями этилового спирта, добавляют 0,1 г хрома окиси и 5 г цинка. В колбу для улавливания паров соляной кислоты наливают 100 см³ воды, затем в первый приемник наливают 50 см³ раствора уксуснокислого кадмия и 50 см³ воды, а во второй приемник 25 см³ раствора уксуснокислого

кадмия и 25 см³ воды. Установку собирают, как указано на чертеже.

В капельную воронку наливают 30 см³ разбавленной 1:5 соляной кислоты и, приливая по каплям кислоту из капельной воронки в колбу, разлагают навеску пробы. После того как вся кислота будет израсходована, через всю установку пропускают ток углекислого газа со скоростью 2—3 пузырька в секунду и нагревают содержимое колбы в течение 10 мин. Далее отключают приемники. Во втором приемнике должно быть лишь незначительное помутнение раствора уксуснокислого кадмия, в противном случае анализ повторяют с меньшей навеской.

Содержимое первого и второго приемников объединяют, приливают 25 см³ 0,05 н. раствора йода (при этом должен остаться избыток йода, в противном случае количество добавляемого раствора йода увеличивают), затем 20 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты, 2—3 см³ раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

3.2. Для определения количества 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 25 см³ (или более) 0,05 н. раствора йода, отбирают 25 см³ (или более) 0,05 н. раствора йода в колбу вместимостью 300 см³, добавляют 20—30 см³ воды и титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до окрашивания раствора в желтый цвет. Затем прибавляют 2—3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

3.3. Для установки титра 0,05 н. раствора тиосульфата натрия пипеткой отбирают 25 см³ 0,05 н. раствора двухромовокислого калия в колбу для титрования, в которую налито 10—12 см³ разбавленной 1:9 серной кислоты, 5—7 см³ раствора йодистого калия, и выдерживают 5—7 мин в темном месте. Затем раствор доливают водой до 200 см³ и титруют раствором тиосульфата натрия до окрашивания раствора в светло-желтый цвет. Далее приливают 2—3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфата до перехода синей окраски раствора в светло-зеленую.

Титр 0,05 н. раствора тиосульфата натрия (T) по сере вычисляют по формуле

$$T = \frac{0{,}0008016 \cdot V}{V_1},$$

где 0,0008016 — титр 0,05 н. раствора двухромовокислого калия по сере;

V — объем 0,05 н. раствора двухромовокислого калия, см³;

V_1 — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серы (сульфидной) (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где T — титр 0,05 н. раствора тиосульфата натрия по сере;

V — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 25 см^3 (или более) 0,05 н. раствора йода, см^3;

V_1 — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка раствора йода, см^3;

m — масса навески плавикового шпата, г.

4.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, приведенной в таблице.

Массовая доля серы (сульфидной), %	Допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,1	0,01
Св. 0,1 » 0,3	0,02
» 0,3 » 0,5	0,04

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Изменение № 1 ГОСТ 7619.8—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (сульфидной)

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.07.86 № 2182 срок введения установлен

с 01.01.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1769.

По всему тексту стандарта заменить значения концентрации раствора

(Продолжение см. с. 50)

йода: 0,05 н. на 0,025 моль/дм³; 0,01 н. на 0,005 моль/дм³; 0,1 н. на 0,05 моль/дм³.

Пункт 2.1. Седьмой абзац. Заменить обозначение концентрации раствора: н. на моль/дм³;

восьмой абзац изложить в новой редакции: «титрованный раствор двухромовокислого калия 0,01 моль/дм³; готовят следующим образом: 2,9422 г двухромовокислого калия растворяют в воде и разбавляют до 1000 см³ водой».

Пункт 3.3. Формула. Заменить значение: 0,0006016 на 0,000962 (2 раза).

(ИУС № 10 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 7619.8—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (сульфидной)

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.12.91 № 2164

Дата введения 01.07.92

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «а также иодометрический метод определения сульфидной серы (см. приложение)».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Разность между результатами параллельных определений и результатами анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

Массовая доля серы, %	Допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений	результатов анализа
От 0,050 до 0,100 включ.	0,007	0,010
Св. 0,100 » 0,300 »	0,015	0,020
» 0,30 » 0,50 »	0,03	0,04

Стандарт дополнить приложением:

«ПРИЛОЖЕНИЕ

Иодометрический метод определения содержания сульфида (ИСО 4284—88)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает иодометрический метод определения сульфида в плавиковом шпате для производства плавиковой кислоты и керамики.

Метод применим к материалам с содержанием сульфида, выраженного в виде серы (S), более или равным 0,001 % (по массе).

Примечание Плавиковый шпат для производства плавиковой кислоты и керамики обычно не содержит полисульфидов.

Метод не применим, если предполагается их присутствие.

2. Ссылка

ГОСТ 7618—83 Концентраты плавиковошпатовые. Технические условия.

3. Сущность метода

Разложение навески в закрытом аппарате в смеси растворов соляной кислоты, хлорида олова (II) и борной кислоты. Поглощение высвободившегося сероводорода, переносимого потоком аргона или азота, не содержащих кислорода в растворе ацетата цинка, и иодометрическое определение образовавшегося сульфида цинка.

4. Реактивы

При анализе используют реактивы только аналитической чистоты и только дистиллированную воду либо воду эквивалентной чистоты.

4.1. Кислота борная.

4.2. Азот или аргон, не содержащие кислород.

(Продолжение см. с. 64)

Примечание. При подозрении на присутствие кислорода газ сначала пропускают через промывную склянку, содержащую щелочной раствор пирогаллола.

4.3. Кислота соляная, раствор

Разбавляют один объем соляной кислоты $\rho \sim 1{,}18$ г/см³, двумя объемами воды.

4.4. Олова хлорид (II), раствор 200 г/дм³.

Растворяют 200 г дигидрата хлорида олова (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) в 300 см³ соляной кислоты, $\rho \sim 1{,}18$ г/см³, и разбавляют водой до 1000 см³.

4.5. Цинка ацетат, раствор 30 г/дм³

Растворяют 30 г дигидрата ацетата цинка и 6 см³ ледяной уксусной кислоты в 1000 см³ воды.

4.6. Иод, стандартный раствор $c(J/2J_2) = 0{,}005$ моль/дм³.

Важно, чтобы этот раствор был свежеприготовленным, полученным разбавлением стандартного раствора йода, $c(J/2J_2) = 0{,}05$ моль/дм³.

4.7. Натрия тиосульфат, стандартный раствор $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}01$ моль/дм³.

Важно, чтобы этот раствор был свежеприготовленным, полученным разбавлением стандартного раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}10$ моль/дм³.

4.8. Раствор крахмала

1 г растворимого крахмала в 10 см³ воды и медленно приливают суспензию к 200 см³ кипящей воды. Кипятят в течение 1 мин. Охлаждают и фильтруют в колбу со стеклянной крышкой.

5. Оборудование

Обычное лабораторное оборудование и указанное в пп. 5.1—5.2.

5.1. Аппарат преобразования и поглощения газа, содержащий:

промывную склянку;

колбу с плоским дном, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником.

Примечание. Пример типичного аппарата показан на чертеже.

5.2. Электрическая печь с терморегулятором, позволяющим контролировать температуру в призмах (105±2) °С.

6. Проба для анализа

Для приготовления пробы для анализа используют остаток от определения потери массы при прокаливании при 105 °С.

Примечание. ГОСТ 7618—83, применяемый для плавикового шпата для производства плавиковой кислоты, в равной степени применим к плавиковому шпату для производства керамики.

7. Проведение анализа

7.1. Навеска

Истирают несколько граммов пробы для испытания (п. 6) в агатовой ступке до размера частиц, проходящих через сито с отверстиями 63 мкм. Высушивают просеянный материал в течение 2 ч в печи (п. 5.2) при температуре (105±2) °С.

Охлаждают в эксикаторе. Взвешивают с погрешностью до 1 мг около 3 г этой пробы.

Примечание. Общее содержание сульфида, выраженного в виде серы (S), в навеске не должно превышать 0,8 мг. Для проб, содержащих более 0,03 % (по массе) серы, масса навески должна быть пропорционально сокращена.

7.2. Контрольный опыт

Одновременно с определением проводят контрольный опыт, следуя той же процедуре и используя те же реактивы, что и при определении, но без навески.

(Продолжение см. с. 65)

7.3. Определение

Помещают в промывную склянку (п. 5.1.1) 50 см³ раствора ацетата цинка (п. 4.5). Помещают навеску (п. 7.1) в колбу с плоским дном (п. 5.1.2), добавляют 3 см³ борной кислоты (п. 4.1) и собирают аппарат (п. 5.1).

Приливают смесь из 50 см³ раствора соляной кислоты (п. 4.3) и 10 см³ раствора хлорида олова (II) (п. 4.4) через капельную воронку. В горлышко воронки вставляют коробку с одним отверстием, снабженную стеклянной трубкой, и пропускают поток азота или аргона (п. 4.2) через аппарат со скоростью 50 см³/мин в течение 15 мин. Слабо кипятят содержимое колбы в течение 1 ч, не прерывая подачу газа, затем отсоединяют промывную склянку от аппарата. Убирают трубку, через которую подается газ из промывной склянки, и быстро добавляют 10,0 см³ йода (п. 4.6) и 8—10 см³ раствора соляной кислоты (п. 4.3). Сразу же погружают трубку, через которую подается газ в промывную склянку, закрывают трубки, через которые подается и выходит газ, и оставляют на 10 мин. Затем удаляют пробки и тщательно промывают трубку, через которую подавался газ, собирая промывные воды в склянку. Необходимо следить за тем, чтобы все количество сульфида цинка, прилипшего к стенкам входной трубки, было растворено полностью. Проводят обратное титрование не вступившего в реакцию йода раствором тиосульфата натрия (п. 4.7), приливая 1 см³ раствора крахмала (п. 4.8) непосредственно перед достижением конечной точки титрования.

8. Выражение результатов

Массовую долю сульфида (S) в процентах вычисляют по формуле

$$S = \frac{(10{,}0 - V_1) - (10{,}0 - V_0)}{m} \cdot 100 \cdot 0{,}00016 = \frac{V_0 - V}{m} 0{,}016,$$

где V_0 — объем раствора тиосульфата натрия (п. 4.7), использованный в контрольном опыте, см³;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия (п. 4.7), использованный при определении, см³;

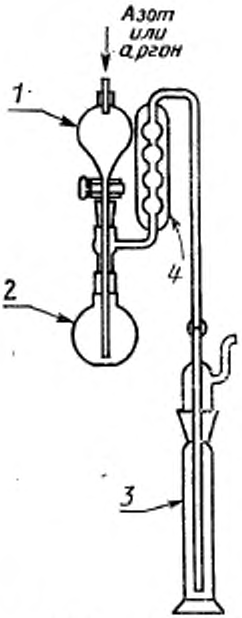
m — масса навески (п. 7.1), г;

10,0 — объем раствора йода, (п. 4.6), добавляемый в промывную склянку, см³;

0,00016 — масса серы, соответствующая 1,00 см³ раствора тиосульфата натрия, г; $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}010$ моль/дм³.

Примечание. Если концентрации используемых стандартных растворов не соответствуют концентрациям растворов, указанных в списке реактивов, следует ввести необходимые поправки.

(Продолжение см. с. 66)



1 — капельная воронка; *2* — колба с плоским дном; *3* — промывная склянка; *4* — обратный холодильник

9. Отчет об анализе

Отчет об анализе должен содержать:

идентификацию пробы;

ссылку на использованный метод;

результаты и способ их выражения;

любые особенности, отмеченные во время анализа;

операции, не предусмотренные настоящим стандартом или стандартом, на который дается ссылка, или рассматриваемые как необязательные».

(ИУС № 4 1992 г.)

gost.e-ecolog.ru