УДК 666.232.91:546.72.06:006.354 Группа А59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ШПАТ ПЛАВИКОВЫЙ

Методы определения железа

Fluorite. Method for the determination of iron content.

ГОСТ 7619.6—81

Взамен ГОСТ 7619.6—70

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

с 01.01. 1982 г. до 01.07. 1987 г.

(снято ограничение срока действия П-4-92)

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на плавиковый шпат и устанавливает спектрофотометрический и атомно-абсорбционный методы определения массовой доли железа при массовой доле его 0,05 до 5 %.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании в аммиачной среде окрашенного в желтый цвет комплексного соединения ионов железа с сульфосалициловой кислотой.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79;

кислоту сульфосалициловую по ГОСТ 4478—78, раствор 200 г/дм^3;

gost.e-ecolog.ru

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, растворы 160 г/дм³ и 0,001 н. соль Мора по ГОСТ 4208—72.

Стандартные растворы железа:

раствор А; готовят следующим образом: 0,702 г соли Мора растворяют в воде, содержащей 0,4 см³ 16 %-ного раствора серной кислоты, доводят объем раствора водой до 100 см³ и перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным. 1 см³ раствора А содержит 1 мг железа;

раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки 0,001 н. раствором серной кислоты и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг железа.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску плавикового шпата массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, увлажняют несколькими каплями воды, приливают 20 см³ соляной кислоты, нагревают 10 мин (не доводя до кипения). Затем добавляют 10 см³ азотной кислоты и выпаривают досуха, избегая перегревания. Приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют дважды.

Сухой остаток смачивают 5 см³ соляной кислоты, приливают 20 см³ горячей воды и кипятят 5 мин, накрыв часовым стеклом, до растворения растворимых солей.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на плотный фильтр, промывают 3—4 раза горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу вместимостью 200 см³. Раствор охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 20 см³ (при содержании железа 0,1 %) или 5 см³ (при содержании железа от 0,1 до 0,5 %) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ сульфосалициловой кислоты, добавляют аммиак до окрашивания раствора в желтый цвет и в избыток 2,0 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 424 нм в кювете толщиной колориметрируемого слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа. По величине оптической плотности испытуемого раствора находят содержание железа по градуировочному графику.

2.2.2. Для построения градуировочного графика в 10 мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеривают бюреткой 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 см³ стандартного раствора Б. В одиннадцатую колбу стандартный раствор не отмеривают. В каждую колбу добавля-

ют по 10 см³ сульфосалициловой кислоты и далее продолжают анализ, как указано в п. 2.2.1.

Раствором сравнения служит раствор одиннадцатой колбы, который не содержит стандартный раствор железа.

По полученным значениям оптической плотности растворов и известным содержаниям железа строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса железа, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем испытуемого раствора в мерной колбе, см³;

V_1 — объем аликвотной части испытуемого раствора, см³;

m — масса навески плавикового шпата, г.

2.3.2. Расхождение для соответствующего интервала содержания железа между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля железа, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,1	0,01
Св. 0,1 » 0,3	0,015
» 0,3 » 0,5	0,02

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения линии железа 248,3 нм при введении растворов проб и эталонных растворов в воздушно-пропан-бутановое пламя. Пробы плавикового шпата предварительно переводят в раствор кислотным разложением.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр атомно-абсорбционный любой марки (пламенный вариант);

лампу с полым катодом (ЛПК), излучающую спектр атомов железа;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77;

кальций хлористый, фармокопейный по статье 119; готовят следующим образом: 2,96 г хлористого кальция помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают;

газ пропан-бутан по ГОСТ 20448—75;

серную кислоту по ГОСТ 4204—77, растворы 160 г/дм³ и 0,001 н.

соль Мора по ГОСТ 4208—72;

стандартные растворы железа:

раствор А; готовят следующим образом: 0,702 г соли Мора растворяют в воде, содержащей 0,4 см³ 10 %-ного раствора серной кислоты, приливают воду до 100 см³ и перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленный, 1 см³ раствора А содержит 1 мг железа;

раствор Б; готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки 0,001 н. раствором серной кислоты и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг железа;

серию стандартных растворов готовят следующим образом: в шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеривают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 и 10,0 см³ раствора Б, до метки доливают раствором хлористого кальция, что соответствует 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0 мкг/см³ железа в конечном объеме. Растворы тщательно перемешивают. Фотометрируют с режимом работы прибора Перкин-Элмер 303 или 403 согласно табл. 2.

Таблица 2

Параметры	Оптимальные условия определения железа
Длина волны, нм	249,3
Спектральная ширина щели, А	2
Величина тока ЛПК со спектром железа, мА	30
Давление воздуха, Па	$1{,}8 \cdot 10^5$ (1,8 кгс/см²)
Расход воздуха, дм³/мин	16
Расход пропан-бутан, дм³/мин	1
Длина пламени, см	9—12
Высота прохождения света над горелкой, см	1

Оптимальные условия уточняются в зависимости от конкретного типа атомно-абсорбционного спектрофотометра.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску плавикового шпата массой 1 г при содержании железа до 0,1 % и 0,5 г при содержании железа от 0,1 до 0,5 % по-

мещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, смачивают несколькими каплями воды, приливают 20 см³ соляной кислоты, нагревают 10 мин (не доводя до кипения). Затем добавляют 10 см³ азотной кислоты и выпаривают досуха, избегая перегревания. Далее приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют дважды, приливая каждый раз по 10 см³ кислоты. Сухой остаток смачивают 5 см³ соляной кислоты, приливают 20 см³ горячей воды, кипятят 5 мин, накрыв колбу часовым стеклом, до растворения растворимых солей. Содержимое охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают.

Растворы проб и эталонов распыляют в пламени и измеряют поглощение линии железа. Измерения проводят по методу «ограничивающих растворов», при котором стандартные растворы подбирают так, чтобы поглощение для одного было меньше, а для другого больше по сравнению с поглощением для раствора пробы.

На спектрофотометрах, имеющих режим измерения «концентрация» (например, фирмы Перкин-Элмер и др.), используют метод «трех эталонов». Измерения для каждой пробы проводят три раза. По среднему результату измерений для метода «ограничивающих растворов» определяют концентрацию железа в растворе в мкг/см³.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю железа (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 10^6},$$

где m_1 — масса железа, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

V — объем испытуемого раствора в мерной колбе, см³;

m — масса навески пробы, г.

3.3.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать значения величины, приведенной в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля железа, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,1	0,01
Св. 0,1 » 0,3	0,015
» 0,3 » 0,5	0,02

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 7619.6—81 Шпат плавиковый. Методы определения железа

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.07.86 № 2180 срок введения установлен

с 01.01.87

Под наименованием стандарта проставить код. ОКСТУ 1769.

(Продолжение см. с. 50)

(Продолжение изменения к ГОСТ 7619.6—81)

По всему тексту стандарта заменить значение концентрации раствора серной кислоты: 0,001 н. на 0,0005 моль/дм^3.

(ИУС № 10 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 7619.6—81 Шпат плавиковый. Метод определения железа

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 спектрометрический (с 1,10-фенантролином) метод определения железа (см. приложение)».

Пункты 2.3.2, 3.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Разность результатов параллельных определений и результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1.

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 7619.6—81)

Таблица 1

Массовая доля железа, %	Допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений	результатов анализа
От 0,050 до 0,100 включ.	0,007	0,010
Св. 0,100 » 0,300 »	0,012	0,015
» 0,300 » 0,500 »	0,015	0,020

(Продолжение см. с. 59)

3.3.2. Разность результатов параллельных определений и результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля железа, %	Допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений	результатов анализа
От 0,050 до 0,100 включ.	0,007	0,010
Св. 0,100 » 0,300 »	0,012	0,015
» 0,300 » 0,500 »	0,015	0,020

Стандарт дополнить приложением:

«ПРИЛОЖЕНИЕ

Спектрометрический метод определения содержания железа (с 1,10-фенантролином) (ИСО 9061—88)

1. Назначение

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический метод определения содержания железа с 1,10-фенантролином в плавиковом шпате для производства керамики.

Метод распространяется на материалы с содержанием железа, выраженного как Fe_2O_3, от 0,1 до 2,0 % (по массе).

2. Ссылка

ГОСТ 7618—83 Концентраты плавиковошпатовые. Технические условия

3. Сущность метода

Щелочное сплавление навески со смесью карбоната натрия и борной кислоты.

Растворение плава в избытке соляной кислоты.

Восстановление железа (III) солянокислым гидроксиламином.

Образование железа (II) — 1,10-фенантролинового комплекса в буферной среде (pH между 3 и 5).

Спектрометрическое измерение окрашенного комплекса при длине волны 510 нм.

4. Реактивы

В процессе проведения анализа используют реактивы аналитической степени чистоты и дистиллированную воду или воду эквивалентной кислотности.

4.1. Натрия карбонат безводный.

4.2. Кислота борная (H_3BO_3).

4.3. Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Разбавляют 1 объем соляной кислоты $\rho=1,18$ г/см^3 равным объемом воды.

4.4. Гидроксиламин солянокислый ($HONH_3Cl$), раствор 10 г/дм^3.

4.5. 1,10-фенантролин моногидрат ($C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$), раствор 2 г/дм^3.

4.6. Натрия ацетат тригидрат ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), раствор 500 г/дм^3.

4.7. Железо, стандартный раствор, соответствующий 0,100 г Fe_2O_3 на 1 дм^3. Взвешивают с точностью до 1 мг 0,605 г железоаммонийных квасцов

(Продолжение см. с. 60)

24-водных $[Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O]$ помещают в химический стакан и растворяют в воде. Добавляют 10 см³ серной кислоты $\rho \sim 1{,}84$ г/дм³, охлаждают, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ такого стандартного раствора содержит 0,100 мг.

5. Оборудование

Обычное лабораторное оборудование и указанное в пп. 5.1—5.4.

5.1. Электропечь с устройством для регулирования температуры (105±2) °С.

5.2. Платиновая чашка с плоским дном, диаметром 80 мм и глубиной 35 мм, с платиновой крышкой.

5.3. Муфельная печь с режимом работы до 1000 °С.

5.4. Молекулярно-абсорбционный спектрометр, снабженный оптическими кюветами с длиной оптического пути 2 см.

6. Проба для анализа

В качестве пробы для анализа используют остаток от определения потери массы при 105 °С.

Примечание. Стандарт для плавикового шпата, предназначенного для производства плавиковой кислоты, равно применим к плавиковому шпату для производства керамики.

7. Проведение анализа

7.1. *Навеска и приготовление раствора для анализа*

Истирают несколько граммов для анализа (п. 6) в агатовой ступке до прохождения частиц через сито с размером отверстий 63 мкм (ИСО 565). Высушивают истертый материал в течение 2 ч в печи (п. 5.1) при температуре (105±2) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 1 мг около 0,5 г этой пробы в платиновую чашку (п. 5.2).

Добавляют 6 г борной кислоты (п. 4.2), 4 г безводного карбоната натрия (п. 4.1) и тщательно перемешивают предпочтительно платиновой палочкой. Накрывают чашку крышкой, помещают на жаропрочную и термоизоляционную плиту, сначала слабо нагревают и затем увеличивают температуру постепенно до ослабления реакции.

Переносят чашку в муфельную печь (п. 5.3), работающую при температуре ~1000 °С, и нагревают до полного сплавления.

Удаляют чашку из муфельной печи и дают остыть на воздухе. Добавляют горячую воду в чашку, нагревают на водяной бане до растворения плава, подкисляют, добавляя осторожно 20 см³ соляной кислоты (п. 4.3), и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³. Охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

7.2. Контрольный опыт

Одновременно с определением выполняют контрольный опыт, следуя той же методике и используя такие же количества реактивов, что и при определении, исключив навеску.

7.3. Приготовление градуировочного графика

7.3.1. *Приготовление градуировочных растворов*

В каждую из семи мерных колб вместимостью по 250 см³ отмеривают объемы стандартного раствора железа (п. 4.7) в соответствии с табл. 1.

7.3.2. *Образование абсорбционного комплекса*

Добавляют к содержимому каждой колбы воду до 200 см³, затем добавляют 5 см³ раствора солянокислого гидроксиламина (п. 4.4), перемешивают на 1 мин. Добавляют 10 см³ раствора ацетата натрия (п. 4.6) и 5 см³ раствора 1,10-фенантролина (п. 4.5), разбавляют водой до метки и перемешивают.

(Продолжение см. с. 61)

Таблица 1

Объем стандартного раствора железа (п. 4.7), см³	Соответствующая масса, мг
0*	0
1,0	0,1
2,0	0,2
3,0	0,3
4,0	0,4
5,0	0,5
6,0	0,6

* Компенсирующий раствор.

7.3.3. *Спектрометрические измерения*

Через 15 мин выполняют спектрометрические измерения градуировочных растворов (п. 7.3.1), используя спектрометр (п. 5.4), настроенных на волну около 510 нм, после регулирования прибора на ноль абсорбции, используя в качестве раствора сравнения воду.

7.3.4. *Построение градуировочного графика*

Вычитают значение абсорбции градуировочного компенсирующего раствора (табл. 1) из значения абсорбции каждого градуировочного раствора для получения чистой абсорбции.

Строят градуировочный график, откладывая, например, значения массы (миллиграммах) оксида железа (III), содержащегося в 250 см³ градуировочных растворов, на оси абсцисс, а соответствующие значения чистой абсорбции — на оси ординат.

7.4. Определение

7.4.1. *Аликвотная порция раствора для испытаний*

В соответствии с установленным содержанием железа помещают аликвотную порцию раствора для испытаний (п. 7.1), как указано в табл. 2, в мерную колбу вместимостью 250 см³.

Таблица 2

Массовая доля Fe_2O_3, %	Аликвотная порция, см³
От 0,1 до 0,5	50
» 0,5 » 1,0	20
» 1,0 » 2,0	10

(Продолжение см. с. 62)

7.4.2. *Образование абсорбционного комплекса*

К аликвотной порции раствора для анализа в мерной колбе вместимостью 250 см³ (п. 7.4) добавляют такие же количества всех реактивов, какие добавлялись к стандартному раствору железа (п. 7.3.2), разбавляют водой до метки и перемешивают.

7.4.3. *Спектрометрические измерения*

Через 15 мин выполняют спектрометрические измерения раствора для испытаний (п. 7.4.2) и контрольного раствора (п. 7.2), следуя методике, установленной в п. 7.3.3, после регулирования прибора на нуль абсорбции, используя в качестве раствора сравнения воду.

8. Выражения результатов

Используя градуировочный график (п. 7.3.4), определяют массу железа, соответствующие значениям абсорбции раствора для анализа и контрольного раствора.

Массовую долю железа (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) r_D}{m_0 \cdot 10},$$

где m_0 — масса навески (п. 7.1), г;

m_1 — масса оксида железа (III), определенная в аликвотной порции раствора для анализа, мг;

m_2 — масса оксида железа (III), определенная в аликвотной порции раствора контрольного опыта, мг;

r_D — отношение объема раствора для анализа к объему аликвотной порции, отобранной для определения.

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