УДК 622.344-15 : 546.289.06 : 006.354

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Фотометрический метод определения германия

Lead concentrates. Determination of germanium. Photometric method

ГОСТ 14047.13—78*

ОКСТУ 1725

Взамен ГОСТ 14047.13—72

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 августа 1978 г. № 2310 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 09.07.84 № 2443 срок действия продлен

до 01.01.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на свинцовые концентраты всех марок и устанавливает фотометрический метод определения массовой доли германия от 0,0005 до 0,1 %.

Метод основан на образовании германием (IV) с фенилфлуороном в кислом растворе окрашенного в красный цвет комплексного соединения, стабилизируемого добавлением защитного коллоида — желатина, и фотометрировании раствора в области длин волн 520—550 нм.

От мешающих определению элементов германий отделяют экстрагированием из раствора соляной кислоты 9 моль/дм^3 четыреххлористым углеродом, а затем реэкстракцией его водой.

Концентрат разлагают сплавлением с перекисью натрия или кислотами.

Стандарт полностью соответствует рекомендации СЭВ РС 995—67.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по СТ СЭВ 314—76.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

* Переиздание (октябрь 1985 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 19

gost.e-ecolog.ru

1а. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1а.1. Требования безопасности — по ГОСТ 14047.5—78.
(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. АППАТАРУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:
спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева 600° С;
термометр термоэлектрический хромель-алюмелевый по ГОСТ 6616—74;
чашки платиновые лабораторные по ГОСТ 6563—75;
тигли лабораторные корундизовые или железные, которые перед использованием проверяют на содержание германия, как указано в проведении анализа. Используют те железные тигли, которые содержат не более 0,0004% германия;
кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;
кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1 : 1 и 1 : 6;
кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и раствор с (HCl) = 9 моль/дм^3;
кислоту фтористоводородную (плавиковую кислоту) по ГОСТ 10484—78;
кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552—80;
аммиак водный по ГОСТ 3760—79;
аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 10 г/дм^3;
гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79 или гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298—79, раствор 20 г/дм^3 в растворе соляной кислоты 9 моль/дм^3;
желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм^3, свежеприготовленный;
натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм^3;
натрия перекись;
спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—72;
углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74;
фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, раствор 10 г/дм^3;
фенилфлуорон, раствор 0,5 г/дм^3; готовят следующим образом: 0,05 г фенилфлуорона растворяют при нагревании на водяной бане в смеси 85 см^3 этилового спирта и 5 см^3 разбавленной 1 : 6 серной кислоты, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки этиловым спиртом и перемешивают. Раствор хранят в темной стеклянке с притертой пробкой;
германия двуокись;
стандартные растворы германия:
раствор А. 0,1441 г двуокиси германия смачивают в стакане

5 см³ воды, затем по каплям прибавляют раствор гидрата окиси натрия и нагревают до полного растворения двуокиси германия. Далее прибавляют одну каплю раствора фенолфталеина и нейтрализуют разбавленной 1 : 1 серной кислотой до исчезновения окраски индикатора, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 14 см³ разбавленной 1 : 1 серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг германия;

раствор Б. 2 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят в день употребления.

1 см³ раствора Б содержит 2 мкг германия.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Щелочной способ разложения

3.1.1. Навеску свинцового концентрата 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания германия) помещают в корундизовый или железный тигель, в который предварительно отвешено 3 г перекиси натрия перемешивают и сплавляют в муфельной печи при 550—600° С в течение 5—6 мин до получения прозрачного и однородного плава. Тигель с плавом охлаждают, затем плав выщелачивают водой, закрывая тигель часовым стеклом, и по мере выщелачивания раствор переливают в стакан вместимостью 300 см³, обмывая тигель струей воды.

К раствору при охлаждении приливают соляную кислоту до растворения гидратов, затем после разбавления раствора водой примерно до 100 см³ приливают аммиак до слабого запаха. Содержимое стакана нагревают до кипения, осадок гидратов окисей отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз горячим раствором хлористого аммония. Далее осадок с развернутого фильтра смывают возможно малым количеством воды в стакан, где проводилось осаждение, и приливают соляную кислоту до полного его растворения, охлаждая содержимое стакана в проточной воде. Общий объем раствора при этом не должен превышать 25 см³. Раствор фильтруют от окалины через тампон ваты в делительную воронку вместимостью 250—300 см³. Стакан и воронку промывают 75 см³ соляной кислоты.

К солянокислому раствору приливают 10 см³ четыреххлористого углерода, встряхивают в течение 2 мин, затем дают отстояться и органический слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 50—100 см³. К водному слою приливают 10 см³ четыреххлористого углерода и экстрагирование повторяют. Органический слой сливают и присоединяют к первому. Соединенные экстракты промывают раствором сернокислого или солянокислого гидроксиламина три раза по 10 см³. Далее экстракт сливают в делитель-

ную воронку, приливают 5 мл воды и взбалтывают в течение 1 мин. Водный слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см³. Экстрагирование водой повторяют еще раз, сливая водный экстракт в ту же колбу. Затем к водному экстракту в колбе приливают 2,5 см³ соляной кислоты, 2,5 см³ раствора желатина и перемешивают. Приливают 2 см³ раствора фенилфлуорона, доливают до метки водой и снова перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре в области длин волн 520—550 нм в кюветах с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствор сравнения готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см³ приливают 30 см³ воды, 5 см³ соляной кислоты, 5 см³ раствора желатина и 4 см³ раствора фенилфлуорона, перемешивают, разбавляют до метки водой и снова перемешивают.

Массовую долю германия устанавливают по градуировочному графику.

3.2. Кислотный способ разложения

3.2.1. Навеску свинцового концентрата массой 0,1—0,5 г (в зависимости от содержания германия) помещают в платиновую чашку, смачивают водой и прибавляют по каплям 8—10 см³ азотной кислоты. После окончания реакции раствор выпаривают досуха на водяной бане. Приливают еще 8—10 см³ азотной кислоты и после выделения окислов азота — 5 см³ фтористоводородной кислоты, 5 см³ ортофосфорной кислоты и выпаривают на водяной бане до сиропообразного состояния. Для полного удаления азотной кислоты остаток смачивают 5 см³ воды и выпаривают до влажных солей. Последнюю операцию повторяют три раза. К остатку приливают 25 см³ воды, охлаждают, приливают 25 см³ соляной кислоты, переливают в делительную воронку вместимостью 250—300 см³, обмывая стенки чашки 50 см³ соляной кислоты, приливают 10 см³ четыреххлористого углерода и далее анализ продолжают, как указано в п. 3.1.1.

3.3. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 см³ отмеривают 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14 мкг германия. Растворы доливают водой до объема 10 см³, приливают по 2,5 см³ соляной кислоты, 2,5 см³ раствора желатина и перемешивают. Затем приливают 2 см³ раствора фенилфлуорона, разбавляют до метки водой и снова перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора как указано в п. 3.1.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям германия строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где m_1 — количество германия, найденное по градуировочному графику, мкг;

m — масса навески концентрата, г.

4.2. Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

Массовая доля германия, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,0005 до 0,001	0,0002
Св. 0,001 » 0,005	0,0005
» 0,005 » 0,01	0,001
» 0,01 » 0,05	0,002
» 0,05 » 0,1	0,01

Изменение № 2 ГОСТ 14047.13—78 Концентраты свинцовые. Фотометрический метод определения германия

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.06.89 № 1926

Дата введения 01.01.90

Пункт 1.1. Заменить ссылку: СТ СЭВ 314—76 на ГОСТ 27329—87.

Пункт 2.1. Четвертый абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 6616—74»;

двадцать второй абзац. Заменить слова: «германия двуокись» на «диоксид германия»;

двадцать четвертый абзац. Заменить слова: «двуокись германия» на «диоксид германия».

Пункт 3.1.1. Первый абзац. Заменить значение: 0,1—0,5 г на «массой 0,1000—0,5000 г».

Пункт 3.2.1. Первый абзац. Заменить слова: «массой 0,1—0,5 г» на «массой 0,1000—0,5000 г».

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14047.13—78)

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

%

Массовая доля германия	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,0005 до 0,001	0,0002	0,0005
Св. 0,001 » 0,005	0,0005	0,001
» 0,005 » 0,01	0,001	0,002
» 0,01 » 0,05	0,002	0,002
» 0,05 » 0,1	0,01	0,015

(ИУС № 10 1989 г.)

gost.e-ecolog.ru