МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 20996.2— 2014

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Методы определения серы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 мая 2014 г. № 67-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 г. № 1767-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 20996.2–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2015 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 20996.2–82

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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

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

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Методы определения серы

Selenium technical
Methods of sulphur determination

Дата введения — 2015–09–01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фототурбидиметрический метод измерений массовой доли серы (в диапазоне от 0,002 % до 0,10 %) и титриметрический метод измерений массовой доли серы (в диапазоне от 0,002 % до 0,60 %)

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640–94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773–72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4108–72 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4145–74 Реактивы. Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4209–77 Реактивы. Магний хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6259–75 Реактивы. Глицерин. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10652–73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N' – тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 20996.0–2014 Селен технический. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 24104–2001* Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ ИСО 5725-6–2003** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом, следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Издание официальное

3 Общие требования

Общие требования по ГОСТ 20996.0.

4 Фототурбидиметрический метод измерений массовой доли серы

4.1 Характеристики показателей точности измерений

Показатель точности измерений массовой доли серы соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли серы	Показатель точности, $\pm\Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости, r ($n = 2$)	воспроизводимости, R
От 0,002 до 0,005 включ.	0,001	0,001	0,002
Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,002	0,004
» 0,010 » 0,030 »	0,007	0,005	0,010
» 0,03 » 0,06 »	0,01	0,01	0,02
» 0,06 » 0,10 »	0,02	0,02	0,04

4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 364 нм;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- колбы мерные 2–25-2, 2–50-2, 2–100-2, по ГОСТ 1770;
- стаканы В–1–100 ТХС, В–1–200 ТХС, В–1–1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- тигли фильтрующие типа ТФ32– ПОР16 по ГОСТ 25336;
- чашки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- стекло часовое.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1;
- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3;
- барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3;
- глицерин по ГОСТ 6259, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3;
- калий сернокислый по ГОСТ 4145, перекристаллизованный.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другим нормативным документам, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике/методе измерений.

4.3 Метод измерений

Метод измерений основан на реакции образования суспензии сернокислого бария при взаимодействии ионов бария с сульфат-ионами и измерении интенсивности помутнения раствора. В качестве стабилизатора суспензии используют глицерин.

4.4 Подготовка к выполнению измерений

4.4.1 При приготовлении перекристаллизованного сернокислого калия навеску сернокислого калия массой 100 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, приливают 1000 см^3 воды и растворяют при нагревании. Нерастворившийся остаток фильтруют из горячего раствора на фильтрующий тигель (или воронку Бюхнера), остаток отбрасывают. Фильтрат выпаривают до появления кристаллов и охлаждают. Образовавшиеся кристаллы фильтруют на фильтрующий тигель (или воронку Бюхнера), переносят в фарфоровую чашку и сушат при температуре от 70 °С до 100 °С в течение 1 − 1,5 ч. Чашку с кристаллами охлаждают и повторяют перекристаллизацию. Полученные кристаллы соли после второй перекристаллизации сушат при комнатной температуре.

4.4.2 Приготовление растворов для построения градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят растворы серы.

При приготовлении раствора А массовой концентрации серы 0,1 мг/см^3 навеску сернокислого калия массой 0,0544 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают от 50 до 60 см^3 воды, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации серы 0,01 мг/см^3 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор Б устойчив в течение 2 суток.

4.4.3 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 25 см^3 каждая помещают 0; 0,5; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см^3 раствора Б, что соответствует 0,00; 0,005; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 мг серы, в седьмую мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 1 см^3 раствора А, что соответствует 0,10 мг серы. Прибавляют в каждую колбу 3,5 – 4 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см^3 воды, 10 см^3 раствора глицерина и перемешивают. Затем приливают от 3 до 3,5 см^3 хлористого бария, доливают до метки водой и перемешивают. По истечении 30 − 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре (спектрофотометре), применяя светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 364 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта (раствор с нулевой концентрацией серы). График строят с учетом контрольного опыта.

4.5 Выполнение измерений

Навеску селена массой от 0,5000 до 2,0000 г (в зависимости от массовой доли серы) помещают в стакан вместимостью 100 или 200 см^3, приливают от 1 до 2 см^3 раствора углекислого натрия и от 10 до 15 см^3 азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют без нагревания до прекращения бурной реакции. Затем кипятят до удаления оксидов азота, снимают стекло, обмывают над стаканом, раствор выпаривают досуха при умеренном нагревании, не допуская разбрызгивания пробы.

К сухому остатку прибавляют от 4 до 4,5 см^3 соляной кислоты, от 10 до 15 см^3 воды и нагревают раствор до растворения солей. Затем выдерживают полученный раствор в течение 1 ч.

Раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвоту раствора объемом от 1 до 10 см^3 (или весь объем в зависимости от массовой доли серы, в этом случае раствор упаривают до объема от 10 до 15 см^3, охлаждают) помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3, прибавляют от 0,5 до 1 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см^3 раствора глицерина и перемешивают. Затем приливают от 3 до 3,5 см^3 раствора бария хлористого, доливают до метки водой и перемешивают.

В течение 30 − 40 мин раствор перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре (спектрофотометре), применяя светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 364 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта (раствор с нулевой концентрацией серы).

Массу серы в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

4.6 Обработка результатов измерений

4.6.1 Массовую долю серы X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где m_1 – масса серы в растворе анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику мг;

m_2 – масса серы в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику мг;

V – объем испытуемого раствора в мерной колбе, см^3;

m – масса навески селена, г;

V_1 – объем аликвоты раствора, см^3.

4.6.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

4.6.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднеарифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

5 Титриметрический метод измерений массовой доли серы

5.1 Характеристики показателей точности измерений

Показатель точности измерений массовой доли серы соответствует характеристикам, приведенным в таблице 2 (при $P = 0,95$).

Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли серы	Показатель точности $\pm \Delta$	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,002 до 0,005 включ.	0,001	0,001	0,002
Св. 0,005 » 0,010 »	0,003	0,002	0,004
» 0,010 » 0,030 »	0,007	0,005	0,010
Св. 0,03 до 0,06 включ.	0,01	0,01	0,02
» 0,06 » 0,10 »	0,02	0,02	0,04
» 0,10 » 0,30 »	0,06	0,05	0,08
» 0,30 » 0,60 »	0,10	0,08	0,14

5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- колбы мерные 2–1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн–1–250–24/29 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1–250, В-1–1000 по ГОСТ 25336;
- воронки В-36–80 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118;
- барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- метиловый красный, индикатор по [1]; раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
- соль динатриевую этилендиамин–N, N, N', N'–тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б, комплексон III) по ГОСТ 10652; раствор молярной концентрации 0,025 моль/дм^3;
- цинк по ГОСТ 3640;
- аммоний хлористый по ГОСТ 3773;

- буферный раствор;
- магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209, раствор молярной концентрации 0,025 моль/дм^3;
- эриохром черный Т, индикатор, смешивают с натрием хлористым по ГОСТ 4233 в соотношении 1:100;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений, утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в методике/методе измерений.

5.3 Метод измерений

Метод измерений основан на осаждении серы в виде сульфат-иона раствором хлористого бария, растворении полученного осадка в аммиачном растворе трилона Б и титровании избытка последнего хлористым магнием в присутствии индикатора эриохром черного Т.

5.4 Подготовка к выполнению анализа

5.4.1 При приготовлении буферного раствора с pH 9−9,5 навеску хлористого аммония массой 54 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 растворяют в объеме от 100 до 150 см^3 воды, приливают 350 см^3 аммиака, доливают до метки водой и перемешивают.

5.4.2 При приготовлении раствора соли динатриевой этилендиамин–N, N, N', N'–тетрауксусной кислоты 2-водной (трилона Б, комплексона III) молярной концентрации 0,025 моль/дм^3 навеску соли массой 9,305 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и растворяют в объеме от 500 до 600 см^3 горячей воды. Фильтруют через фильтр «белая лента», охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют.

5.4.3 Установление массовой концентрации раствора трилона Б по сере

При установлении массовой концентрации раствора трилона Б навеску цинка массой 0,040 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 5 до 6 см^3 соляной кислоты, и выпаривают до влажного состояния, приливают от 100 до 120 см^3 воды, нагревают до начала кипения раствора, охлаждают, приливают от 15 до 20 см^3 буферного раствора, добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и титруют цинк раствором трилона Б молярной концентрации 0,025 моль/дм^3 до перехода окраски раствора в фиолетово–красную.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (комплексона III), выраженную в граммах серы C_s на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C_s = \frac{m \cdot 32{,}04}{V \cdot 65{,}34}, \qquad (2)$$

где m – масса навески цинка, г;

32,04 – коэффициент пересчета;

V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

5.5 Выполнение измерений

Навеску селена массой от 1 до 3 г (в зависимости от массовой доли серы) помещают в колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 10 до 20 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и оставляют без нагревания до прекращения бурной реакции выделения оксидов азота, затем снимают стекло, обмывают водой над колбой, полученный раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают от 3 до 5 см^3 азотной кислоты, от 80 до 10 см^3 воды и нагревают до кипения. Приливают от 15 до 20 см^3 раствора хлористого бария, кипятят в течение 8 − 10 мин и оставляют до коагуляции осадка в течение 1 − 6 ч (в зависимости от массовой доли серы).

Отфильтровывают осадок на фильтр «синяя лента» и промывают его 5 − 6 раз водой. Затем осадок переносят в колбу, в которой проводили осаждение, приливают от 80 до 100 см^3 воды, от 10 до 25 см^3 (в зависимости от количества серы в анализируемом растворе) раствора трилона Б и от 5 до 7 см^3 аммиака. Нагревают до растворения осадка. После охлаждения приливают от 20 до 25 см^3 буферного раствора, добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и перемешивают. Прибавляют по каплям индикатор метиловый красный до перехода окраски раствора из синей в зеленую. Затем титруют хлористым магнием до изменения цвета раствора в фиолетово-красный.

5.6 Обработка результатов измерений

5.6.1 Массовую долю серы X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1 \cdot K) \cdot C_s \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где V – объем добавленного раствора трилона Б, см^3;

V_1- объем раствора хлористого магния, израсходованного на титрование избытка трилона Б, см^3;

K – коэффициент соотношения молярных растворов трилона Б и хлористого магния, рассчитанный по формуле 4;

C_s – массовая концентрация раствора трилона Б по сере, г/см^3;

m – масса навески селена, г.

5.6.2 Расчет коэффициента *K* соотношения молярных растворов трилона Б и хлористого магния

Для определения коэффициента в колбу вместимостью 250 см^3 помещают от 10 до 25 см^3 раствора трилона Б, приливают 100 см^3 воды, от 20 до 25 см^3 буферного раствора, добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и перемешивают. Прибавляют по каплям индикатор метиловый красный до перехода окраски раствора из синей в зеленую. Затем титруют хлористым магнием до изменения цвета раствора в фиолетово-красный.

Коэффициент соотношения молярных растворов трилона Б и хлористого магния K, вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_t}{V_m}, \quad (4)$$

где V_t – объем раствора трилона Б, см^3;

V_m – объем раствора хлористого магния, израсходованный на титрование трилона Б, см^3.

5.6.3 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

5.6.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2. В этом случае за окончательный результат может быть принято их средне- арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 6-09-5169–84	Метиловый красный, индикатор (метилрот; 4–(диметиламино)–АБЕНЗОЛ–2–карбоновая кислота) чистый для анализа
[2] Технические условия ТУ 264221-001-05015242–07*	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.776:546.22.:006.354 МКС 77.120.99

Ключевые слова: селен технический, массовая доля серы, результаты измерений, характеристики показателей точности измерений, средства измерений, обработка результатов измерений

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 1,40. Тираж 35 экз. Зак. 732.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru