МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения серы

Издание официальное

БЗ 3—99/25

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственными техническими комитетами по стандартизации МТК 501 «Никель» и МТК 502 «Кобальт», АО «Институт Гипроникель»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 17 сентября 2002 г. № 334-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13047.7—2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2003 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13047.3—81, ГОСТ 741.2—80

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования и требования безопасности 2
4 Спектрофотометрический метод 2
4.1 Метод анализа 2
4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы 2
4.3 Подготовка к анализу 2
4.4 Проведение анализа 3
4.5 Обработка результатов анализа 3
4.6 Контроль точности анализа 3
5 Метод инфракрасной спектрометрии 4
5.1 Метод анализа 4
5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы 4
5.3 Подготовка к анализу 4
5.4 Проведение анализа 4
5.5 Обработка результатов анализа 4
5.6 Контроль точности анализа 4
6 Кулонометрический метод 5
6.1 Метод анализа 5
6.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы 5
6.3 Подготовка к анализу 5
6.4 Проведение анализа 5
6.5 Обработка результатов анализа 6
6.6 Контроль точности анализа 6
Приложение А Библиография 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения серы

Nickel. Cobalt.
Methods for determination of sulphur

Дата введения 2003—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод (при массовой доле от 0,0003 % до 0,005 %), метод инфракрасной спектрометрии (при массовой доле от 0,0005 % до 0,050 %), титриметрический и кулонометрический (при массовой доле от 0,001 % до 0,050 %) методы определения серы в первичном никеле по ГОСТ 849, никелевом порошке по ГОСТ 9722 и кобальте по ГОСТ 123.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 123—98 Кобальт. Технические условия

ГОСТ 200—76 Натрий фосфорноватистокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 849—97 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4200—77 Кислота йодистоводородная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4236—77 Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

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

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9722—97 Порошок никелевый. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 13047.1—2002 Никель. Кобальт. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 13498—79 Платина и платиновые сплавы. Марки

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

Издание официальное

3 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при проведении работ — по ГОСТ 13047.1.

4 Спектрофотометрический метод

4.1 Метод анализа

Метод основан на измерении светопоглощения при длине волны 400,0 нм коллоидного раствора сульфида свинца после дистилляции серы в виде сероводорода из восстановительной смеси гипофосфита натрия и йодистоводородной кислоты.

4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, обеспечивающий проведение измерений в диапазоне длин волн 390—410 нм.

Установка для дистилляции сероводорода, состоящая из реакционной колбы, стеклянной трубки для подачи азота, двух приемников, соединительных трубок на шлифах, отводной трубки и колбонагревателя.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 или аргон газообразный по ГОСТ 10157.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, при необходимости очищенная перегонкой, или по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, при необходимости по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1, 1:9 и 1:10.

Кислота йодистоводородная по ГОСТ 4200.

Кислота лимонная моногидрат по ГОСТ 3652, раствор 0,02 г/см^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, при необходимости по ГОСТ 24147, разбавленный 1:2.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Натрий сернокислый по ГОСТ 4166, высушенный при температуре 95—105 °С в течение 3—4 ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий фосфорноватистокислый 1-водный (гипофосфит) по ГОСТ 200.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236, раствор массовой концентрации 0,05 г/см^3 в растворе лимонной кислоты.

Смесь восстановительная: в трехгорлую колбу вместимостью 1000 см^3, снабженную обратным холодильником, помещают навеску гипофосфита натрия массой 120 г, приливают 200 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 400 см^3 йодистоводородной кислоты и кипятят смесь в течение 5—6 ч, пропуская через раствор поток азота или аргона со скоростью 60—80 пузырьков в минуту; смесь хранят в посуде из темного стекла с притертой пробкой.

Платина по ГОСТ 13498.

Раствор 1 массовой концентрации платины 0,001 г/см^3: в стакан вместимостью 100 или 150 см^3 помещают навеску платины массой 0,1 г, приливают 5 см^3 азотной кислоты, 15 см^3 соляной кислоты, растворяют при нагревании, выпаривают досуха, к остатку прибавляют 5 см^3 соляной кислоты, 0,1 г хлористого натрия и выпаривают досуха; обработку 5 см^3 соляной кислоты повторяют 4 раза, сухой остаток растворяют в 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой.

Раствор 2 массовой концентрации платины 0,00004 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 4 см^3 раствора платины 1, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной 1:9.

Растворы серы известной концентрации.

Раствор А массовой концентрации серы 0,001 г/см^3: в стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску сернокислого натрия массой 4,4304 г, приливают 50—60 см^3 воды, растворяют при нагревании, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой.

Раствор Б массовой концентрации серы 0,0001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора А, доливают до метки водой.

Раствор В массовой концентрации серы 0,00001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора Б, доливают до метки водой.

4.3 Подготовка к анализу

4.3.1 Перед проведением анализа установку для дистилляции очищают. Для этого в реакционную колбу приливают 7—8 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 30 см^3 восстановительной смеси,

присоединяют колбу к приемникам, в которые предварительно введено: в первый — 7—10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:10, во второй — 15 см^3 аммиака, разбавленного 1:2. Второй приемник помещают в емкость, заполненную измельченным льдом. Устанавливают поток азота или аргона со скоростью 60—80 пузырьков в минуту, нагревают раствор в реакционной колбе до кипения и кипятят 30—35 мин. Растворы из приемников отбрасывают.

4.3.2 Для построения градуировочного графика в реакционную колбу последовательно вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора серы В, приливают 6—8 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 30 см^3 восстановительной смеси и проводят отгонку, как указано в 4.4.

При построении градуировочного графика допускается проводить не более четырех процессов отгонки без добавления восстановительной смеси. Для этого в реакционную колбу приливают 20 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 80 см^3 восстановительной смеси, вводят раствор В и проводят отгонку, как указано в 4.4.

Масса серы в растворах для градуировочного графика составляет 0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050 г.

По полученным значениям светопоглощения растворов и соответствующим им массовым концентрациям серы строят градуировочный график с учетом значения светопоглощения градуировочного раствора, подготовленного без введения раствора серы.

4.4 Проведение анализа

В стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску пробы массой 2,000 г, при массовой доле серы до 0,002 %, и массой 1,000 г, при массовой доле серы свыше 0,002 %, приливают 25 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 1 см^3 раствора 2 платины, растворяют при нагревании, прибавляя 7—10 раз пероксид водорода порциями по 0,5—1,0 см^3, не допуская бурного кипения. Выпаривают раствор до объема 5—10 см^3, охлаждают. Раствор переводят в реакционную колбу, ополаскивая стакан, в котором проводилось растворение, 15 см^3 восстановительной смеси и 15 см^3 воды и приливают еще 15 см^3 восстановительной смеси.

Реакционную колбу присоединяют к приемникам, в которые предварительно введено: в первый — 7—10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:9, во второй — 15 см^3 аммиака, разбавленного 1:2. Второй приемник помещают в емкость, заполненную измельченным льдом. Устанавливают поток азота или аргона со скоростью 60—80 пузырьков в минуту. Раствор нагревают до кипения и кипятят 30—35 мин.

Раствор из второго приемника переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, приливают 2 см^3 раствора азотнокислого свинца, доливают до метки аммиаком, разбавленным 1:2, через 5—10 мин измеряют светопоглощение раствора на спектрофотометре при длине волны 400 нм или на фотоэлектроколориметре в области длин волн 390—420 нм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Массу серы в растворе пробы находят по градуировочному графику.

4.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю серы X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_x - M_к)}{M} 100, \qquad (1)$$

где M_x — масса серы в растворе пробы, г;

$M_к$ — масса серы в растворе контрольного опыта, г;

M — масса навески пробы, г.

4.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Нормативы контроля и погрешность метода анализа

В процентах

Массовая доля серы	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,0003	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001
0,0005	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002

Окончание таблицы 1

В процентах

Массовая доля серы	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,0010	0,0002	0,0003	0,0004	0,0003
0,0030	0,0004	0,0005	0,0008	0,0006
0,0040	0,0006	0,0008	0,0012	0,0008
0,0050	0,0008	0,0010	0,0014	0,0010

5 Метод инфракрасной спектрометрии

5.1 Метод анализа

Метод основан на измерении светопоглощения газообразного оксида серы (IV) в инфракрасной области спектра после выделения его из металла сжиганием в индукционной высокочастотной печи в токе кислорода в присутствии плавня.

5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Анализатор на серу, основанный на принципе инфракрасной спектрометрии с индукционной высокочастотной печью.

Тигли огнеупорные керамические, прокаленные при температуре 1100—1200 °С в течение 3—4 ч.

Плавни: вольфрам по [1], железо по [2] и другие вещества, обеспечивающие сжигание пробы и результаты контрольного опыта, указанные в 5.3.

Кислород технический газообразный по ГОСТ 5583.

Стандартные образцы по ГОСТ 8.315 состава никеля, кобальта или сплавов на их основе или на основе железа с аттестованной массовой долей серы.

5.3 Подготовка к анализу

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Для градуировки используют стандартные образцы состава никеля, кобальта или сплавов на их основе или на основе железа.

Для проведения контрольного опыта в тигель помещают навеску плавня такой массой, какую используют при анализе проб, и проводят анализ, как указано в 5.4.

Допускается для введения плавня применять дозирующие приспособления.

Контрольный опыт считают удовлетворительным, если показание массовой доли на цифровом табло не превышает значения погрешности метода анализа, указанного в 5.6 для определяемой массовой доли серы.

5.4 Проведение анализа

В тигель помещают навеску анализируемой пробы массой 0,200—1,000 г, добавляют плавень, масса которого должна быть одинаковой при проведении контрольного опыта, градуировки и анализа, и проводят анализ, как указано в прилагаемой к анализатору инструкции.

5.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю серы в процентах считывают с табло или принтера автоматизированного анализатора.

5.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Нормативы контроля и погрешность метода анализа

В процентах

Массовая доля серы	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,0005	0,0003	0,0004	0,0005	0,0004
0,0010	0,0006	0,0007	0,0008	0,0006

Окончание таблицы 2

В процентах

Массовая доля серы	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,0030	0,0010	0,0012	0,0014	0,0010
0,0050	0,0012	0,0014	0,0016	0,0012
0,0100	0,0015	0,0020	0,0020	0,0015
0,030	0,004	0,005	0,006	0,004
0,050	0,006	0,007	0,008	0,006

6 Кулонометрический метод

6.1 Метод анализа

Метод основан на измерении количества электричества, необходимого для достижения первоначально заданного pH поглотительного раствора, через который проходит оксид серы (IV), образующийся при сжигании пробы в токе кислорода при температуре 1300—1400 °С.

6.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Экспресс-анализатор на серу, основанный на методе кулонометрического титрования со всеми принадлежностями, в том числе и с автоматическими весами (корректором массы).

Лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147, при необходимости прокаленные в токе кислорода при рабочей температуре не менее 2 мин.

Трубки огнеупорные муллитокремнеземистые длиной 70—80 см, внутренним диаметром 1,8—2,2 см.

Крючок из жаропрочной низкоуглеродистой стали диаметром 0,3—0,5 см, длиной 50—60 см.

Кислород технический газообразный по ГОСТ 5583.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, при необходимости по ГОСТ 14261, раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Растворы поглотительный и вспомогательный готовят в соответствии с типом применяемого анализатора по инструкции, прилагаемой к анализатору.

Плавни: оксид ванадия (V) по [3], прокаленный при температуре 400—450 °С в течение 3—4 ч, и другие материалы, обеспечивающие сжигание пробы и значение контрольного опыта, указанное в 6.3.

Стандартные образцы по ГОСТ 8.315 состава никеля, кобальта или сплавов на их основе или на основе железа с аттестованной массовой долей серы.

6.3 Подготовка к анализу

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Для градуировки используют стандартные образцы состава никеля, кобальта или сплавов на их основе или на основе железа.

Для проведения контрольного опыта в лодочку помещают навеску плавня такой массой, какую используют при анализе проб, и проводят анализ, как указано в 6.4.

Допускается для введения плавня применять дозирующие приспособления.

Контрольный опыт считают удовлетворительным, если показание массовой доли на цифровом табло анализатора не превышает значения погрешности метода анализа, указанного в 5.6 для определяемой массовой доли серы.

6.4 Проведение анализа

В фарфоровую лодочку помещают навеску пробы массой 0,500—1,000 г и добавляют плавень, масса которого должна быть одинаковой при проведении контрольного опыта, градуировки и анализа. При помощи крючка вводят лодочку в печь при температуре 1300—1400 °С в наиболее нагретую часть огнеупорной трубки, закрывают затвор, устанавливают показание цифрового индикаторного табло на нуль и проводят сжигание в токе кислорода. Сжигание считают законченным, если показания цифрового табло изменяются на значение, не превышающее значение холостого счета прибора. Открывают затвор, извлекают лодочку из трубки с помощью крючка.

6.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю серы в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{M_0 (A_x - A_к)}{M}, \quad (2)$$

где M_0 — масса навески стандартного образца, используемого при градуировке анализатора, г;

A_x — показание цифрового табло анализатора, полученное при анализе пробы, %;

$A_к$ — среднеарифметическое значение показаний анализатора при проведении контрольного опыта, %;

M — масса навески пробы, г.

При использовании анализатора с корректором массы массовую долю серы в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = A_x - A_к. \quad (3)$$

При полностью автоматизированном анализаторе результат определения массовой доли серы в процентах считывают с цифрового табло.

6.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 48-19-30—91 Штабики вольфрамовые сварные ос. ч.
[2] ТУ 6-09-05808009-262—92* Железо карбонильное ос. ч. 13-2, ос. ч. 6-2
[3] ТУ 6-09-4093—88 Ванадий (V) оксид (ванадий (V) окись)

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.24/.25:543.06:006.354 МКС 77.120.40 В59 ОКСТУ 1732

Ключевые слова: никель, кобальт, сера, химический анализ, средства измерений, раствор, реактив, проба, массовая доля, градуировочный график, результат анализа, погрешность, нормативы контроля

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.Л. Рыбалко*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 01.11.2002. Подписано в печать 22.11.2002. Усл. печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,87.
Тираж 261 экз. С 8583. Зак. 1039.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru