УДК 669.15.'27—198:546.811.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВОЛЬФРАМ

Методы определения висмута

Ferrotungsten.
Methods for determination of bismuth content

ГОСТ 14638.14—84
(СТ СЭВ 4085—83)

Взамен
ГОСТ 14638.14—69

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 мая 1984 г. № 1700 срок действия установлен

с 01.07.85
до 01.07.99

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает полярографический и фотометрический методы определения в ферровольфраме массовой доли висмута в диапазоне от 0,001 до 0,05%.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4085—83.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. *Общие требования к методам анализа* — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на полярографировании висмута на фоне соляной кислоты при потенциале пика минус 0,09 В относительно ртутного анода.

Режим полярографирования — переменнотоковый.

Висмут предварительно отделяют от мешающих определению элементов тиоацетамидом в присутствии коллектора — меди, а затем аммиаком в присутствии железа.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока со всеми принадлежностями.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 25%-ный раствор; готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652—69, 50%-ный раствор.

Медь (II) азотнокислая, 1%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1 : 200.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и растворы 1 : 1 и с молярной концентрацией 1 моль/дм^3.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3 : 1; готовят перед применением.

Железо (III) азотнокислое 9-водное по ГОСТ 4111—74, 0,1%-ный раствор: 0,1 г азотнокислого железа помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 50 см^3 воды, приливают 5 см^3 азотной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Висмут металлический по ГОСТ 10928—75.

Аскорбиновая кислота.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,1000 г висмута растворяют в 10 см^3 разбавленной азотной кислоты, после растворения приливают 10 см^3 разбавленной серной кислоты и выпаривают до появления ее паров. Приливают 50 см^3 воды и растворяют соли. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, содержащую 200 см^3 раствора серной кислоты. После охлаждения раствор доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе равна 0,0001 г/см^3.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 г/см^3.

Баллон с аргоном, азотом или водородом, не содержащими кислород.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Массу навески ферровольфрама устанавливают в зависимости от массовой доли висмута в соответствии с табл. 1.

Навеску помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 см^3 азотной кислоты, 5 см^3 раствора фтористоводородной кислоты, 10 см^3 разбавленной серной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, приливают 20 см^3 воды, нагревают раствор с

Таблица 1

Массовая доля висмута, %	Масса навески ферровольфрама, г
От 0,001 до 0,01 включ.	1,0
Св. 0,01 » 0,05 »	0,5

осадком переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³ или стакан вместимостью 400 см³, обмывая стенки чашки водой. Оставшийся небольшой осадок вольфрамовой кислоты растворяют несколькими каплями раствора гидроокиси натрия и смывают водой до объема 100 см³. Затем приливают 15 см³ раствора винной кислоты и раствор гидроокиси натрия до растворения осадка. Раствор охлаждают, приливают соляной кислоты (1 : 1)) до изменения красного цвета индикаторной бумаги конго в синий, 20 см³ раствора лимонной кислоты, 2 см³ раствора азотнокислой меди и нейтрализуют аммиаком до pH 7,5—8,0 (по универсальной индикаторной бумаге).

Затем приливают 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90° С, после чего приливают еще 10 см³ раствора тиоацетамида и оставляют раствор с осадком на 2 ч при температуре 40—50° С.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 8—9 раз холодным раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 15 см³ горячей смеси кислот, приливая ее порциями по 5 см³, и промывают фильтр 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу, в которой проводилось осаждение.

Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают содержимое колбы до растворения солей, затем приливают 100 см³ воды, 20 см³ раствора азотнокислого железа, аммиака до появления запаха и 10 см³ в избыток.

Раствор с осадком нагревают до кипения, отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности и промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака.

Осадок растворяют в 30 см³ горячего раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³. Раствор охлаждают, прибавляют 0,2 г аскорбиновой кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки тем же раствором соляной кислоты и перемешивают.

Для удаления кислорода через раствор продувают аргон, водород или азот в течение 5 мин и полярографируют висмут при потенциале пика минус 0,09 В относительно ртутного анода.

2.3.2. Содержание висмута в испытуемом растворе определяют методом сравнения со стандартным раствором или методом градуировочного графика, или методом добавок.

2.3.2.1. При применении метода сравнения в зависимости от массовой доли висмута определяют объем стандартного раствора по табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Объем стандартного раствора Б, см³	Масса висмута в стандартном растворе Б, г
От 0,001 до 0,01	1, 2, 5 и 10	0,00001; 0,00002; 0,00005 и 0,00010
Св. 0,01 » 0,05	5, 10 и 25	0,00005; 0,00010 и 0,00025

Отобранный объем стандартного раствора Б помещают в коническую колбу или стакан, приливают 100 см³ воды, 2 см³ раствора азотнокислой меди, нейтрализуют раствором аммиака до pH 7,5—8,0. Затем приливают 10 см³ раствора тиоацетамида и далее анализ проводят по п. 2.3.1.

2.3.2.2. При применении метода градуировочного графика в зависимости от массовой доли висмута определяют объем стандартного раствора висмута по табл. 2.

Отобранные объемы стандартного раствора Б помещают в конические колбы или стаканы, приливают по 100 см³ воды, по 2 см³ раствора азотнокислой меди, нейтрализуют раствором аммиака до pH 7,5—8,0. Затем приливают по 10 см³ раствора тиоацетамида и далее анализ проводят по п. 2.3.1.

2.3.2.3. При применении метода добавок к навеске пробы добавляют такое количество стандартного раствора висмута, при котором масса добавки свинца составила не менее половины массы свинца в анализируемой пробе. Далее анализ проводят по п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю висмута в процентах вычисляют по формулам:

для метода сравнения X

$$X = \frac{m_1 \cdot h}{m \cdot h_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса висмута в стандартном растворе, г;

h — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы, мм;

h_1 — высота пика, полученная при полярографировании стандартного раствора, мм;

m — масса навески пробы, г;

для метода градуировочного графика X_1

$$X_1 = \frac{m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_2 — масса висмута в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, г;

для метода добавок X_2

$$X_2 = \frac{m_3 \cdot h}{m(h_2 - h)} \cdot 100,$$

где m_3 — масса висмута в добавленном стандартном растворе, г;

m — масса навески пробы, г;

h — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы без добавки стандартного раствора висмута, мм;

h_2 — высота пика, полученная при полярографировании раствора пробы с добавкой стандартного раствора висмута, мм.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля висмута, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,001 до 0,0025 включ.	0,001
Св. 0,0025 » 0,005 »	0,002
» 0,005 » 0,01 »	0,003
» 0,01 » 0,02 »	0,005
» 0,02 » 0,05 »	0,007

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования комплексного соединения висмуттетрайодидного аниона, окрашенного в желтый цвет. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 337 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 420—450 нм.

Вольфрам переводят в растворимый комплекс добавлением винной кислоты.

Висмут отделяют, осаждая его из аммиачного раствора тиоацетамидом в присутствии лимонной кислоты.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 25%-ный раствор.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652—69, 50%-ный раствор.

Медь (II) азотнокислая, 1%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1 : 200.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Смесь соляной и азотной кислот в отношении 3 : 1; готовят перед применением.

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329—77, 1%-ный раствор.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, 10%-ный раствор.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, 5%-ный раствор.

Крахмал, 0,5%-ный раствор по ГОСТ 10163—76.

Висмут металлический по ГОСТ 10928—75.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А: 0,1 г металлического висмута растворяют в 20 $см^3$ разбавленной азотной кислоты, после растворения навески приливают 10 $см^3$ серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Разбавляют раствор небольшим количеством воды и переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе А равна 0,0001 $г/см^3$.

Раствор Б: 10 $см^3$ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 $г/см^3$.

3.3. Проведение анализа

Массу навески ферровольфрама определяют в зависимости от массовой доли висмута по табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля висмута, %	Масса навески пробы, г
От 0,001 до 0,01 включ.	1
Св. 0,01 » 0,05 »	0,5

Навеску помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 5 см³ азотной кислоты, 5 см³ фтористоводородной кислоты, 10 см³ разбавленной серной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Приливают 20 см³ воды и раствор с осадком переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³. Приливают 100 см³ воды, 15 см³ раствора винной кислоты и затем раствор гидроокиси натрия до растворения осадка.

Раствор охлаждают, приливают разбавленную соляную кислоту до изменения красного цвета индикаторной бумаги конго в синий. Приливают 20 см³ раствора лимонной кислоты, 2 см³ раствора азотнокислой меди и нейтрализуют аммиаком до pH 7,5—8,0 (по универсальной индикаторной бумаге).

Приливают 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают раствор в течение 10—15 мин при температуре 80—90°С. Затем приливают еще 10 см³ раствора тиоацетамида и оставляют раствор с осадком на 2 ч при температуре 40—50°С.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 8—9 раз холодным раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 30 см³ (порциями по 10 см³) горячей смеси соляной и азотной кислот и промывают фильтр 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу, в которой проводилось осаждение.

Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают содержимое колбы до растворения солей.

Приливают 100 см³ воды, 5 см³ раствора алюмокалиевых квасцов и аммиака до появления слабого запаха (pH 8—9 по универсальной индикаторной бумаге), доводят раствор до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 3—4 раза горячим раствором аммиака.

Осадок на фильтре растворяют в 7—10 см³ горячей разбавленной азотной кислоты, промывают фильтр 3—4 раза небольшими порциями горячей воды. К раствору прибавляют 2 см³ серной кислоты и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты.

Сернокислые соли растворяют в 5—10 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. При массовой доле висмута свыше 0,005% раствор доливают до метки водой и перемешивают. В мерную колбу вместимостью 25 см³ в соответствии с табл. 5 отбирают аликвотную часть раствора и приливают разбавленную серную кислоту.

Ко всему объему раствора (при массовой доле висмута до 0,005%) или аликвотной части его приливают 10 см³ раствора йодистого калия и перемешивают. Затем дают раствору постоять 2—3 мин и приливают 1 см³ раствора тиомочевины.

Таблица 5

Массовая доля висмута, %	Объем аликвотной части раствора, см³	Количество разбавленной серной кислоты, приливаемой к аликвотной части раствора, см³
От 0,001 до 0,005 включ.	Весь раствор	—
Св. 0,005 » 0,01 »	10	2,4
» 0,01 » 0,05 »	5	3,2

Раствор испытывают в присутствии свободного йода, для чего каплю раствора смешивают с каплей раствора крахмала на белой фарфоровой пластинке, покрытой тонким слоем парафина. В случае положительной реакции прибавляют еще несколько капель раствора тиомочевины и повторяют пробу на йод. Раствор в колбе доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 337 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 420—450 нм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, проведенного через весь ход анализа.

3.4. Построение градуировочного графика

В пять мерных колб из шести вместимостью по 25 см³ каждая помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г висмута.

В каждую из шести колб приливают по 2 см³ серной кислоты, по 10 см³ раствора йодистого калия и по 1 см³ раствора тиомочевины.

Раствор шестой колбы, содержащий все применяемые при построении градуировочного графика реактивы, кроме стандартного раствора, служит для проведения контрольного опыта и одновременно служит раствором сравнения.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 337 нм или фотоколориметре в диапазоне длин волн 420—450 нм.

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

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Массовую долю висмута в процентах (X_3) вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса висмута в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, г.

3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Изменение № 1 ГОСТ 14638.14—84 Ферровольфрам. Методы определения висмута

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.10.89 № 3261

Дата введения 01.07.90

Раздел 1. Заменить ссылки: ГОСТ 13020.0—75 на ГОСТ 27349—87, ГОСТ 6613—73 на ГОСТ 6613—86.

Пункт 2.2. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %» (2 раза); «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 25 %»; «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %»; «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 2 %»; «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,1 %».

Пункт 2.3.2.3. Заменить слово: «свинца» на «висмута» (2 раза).

Пункт 2.4 2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли висмута приведены в табл. 3.

(Продолжение см. с. 72)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.14—84)

Таблица 3

Массовая доля висмута, %	Погрешность результатов алюминия, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца аттестованного значения
От 0,001 до 0,002 включ.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0005
Св. 0,002 » 0,005 »	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
» 0,005 » 0,01 »	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002
» 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004

Пункт 3.2. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %» (2 раза); «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 25 %»; «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %» (2 раза); «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 2 %»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 5 %»; «0,5 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,5 %».

Пункт 3.5.2 изложить в новой редакции: «3.5.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли висмута приведены в табл. 3».

(ИУС № 2 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru