УДК 669.15.27—198:546.86.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВОЛЬФРАМ

Метод определения сурьмы

Ferrotungsten.
Method for determination of antimony content

ГОСТ 14638.12—84

(СТ СЭВ 4042—83)

Взамен
ГОСТ 14638.12—69

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 мая 1984 г. № 1699 срок действия установлен

с 01.07.85
до 01.07.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения в ферровольфраме массовой доли сурьмы в диапазоне от 0,001 до 0,05%.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Метод основан на взаимодействии аниона гексахлорантимоната с бриллиантовым зеленым в среде раствора серной и соляной кислот с образованием окрашенного соединения, экстрагируемого толуолом.

Предварительно сурьму отделяют от мешающих элементов осаждением в виде сульфида тиоацетамидом в солянокислом растворе в присутствии винной кислоты с использованием в качестве коллектора сульфида ртути.

Оптическую плотность толуольного экстракта измеряют на спектрофотометре при длине волны 640 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—670 нм.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4042—83.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу 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. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 8.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота винная, 50%-ный раствор.

Ртуть (II) азотнокислая по ГОСТ 4520—78, 1%-ный раствор

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

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

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67, раствор 3 : 1.

Толуол по ГОСТ 6789—78.

Олово двухлористое по ГОСТ 36—78, 10%-ный раствор: 10 г соли растворяют в 100 $см^3$ разбавленной соляной кислоты.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, 10%-ный свежеприготовленный раствор.

Мочевина по ГОСТ 6691—77, насыщенный раствор: 50 г мочевины растворяют в 50 см³ горячей воды и охлаждают до комнатной температуры.

Бриллиантовый зеленый, 0,5%-ный раствор в растворе этилового спирта: 0,5 г реактива растворяют в 100 см³ раствора этилового спирта.

Сурьма металлическая по ГОСТ 1089—82.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: 0,1000 г сурьмы растворяют при нагревании в 50 см³ серной кислоты. После растворения навески приливают еще 50 см³ серной кислоты, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которую предварительно налито 600 см³ воды, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация сурьмы в растворе А равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают серной кислотой (1 : 8) до метки и перемешивают; раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация сурьмы в растворе Б равна 0,000002 г/см³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,25 г помещают в платиновую чашку, приливают 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, 5 см³ азотной кислоты, 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании.

Раствор выпаривают до начала появления паров серной кислоты. К содержимому чашки приливают 50 см³ воды, 20—30 см³ раствора винной кислоты и нагревают раствор в течение 10 мин до растворения солей. Содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 400 см³, добавляют аммиак до получения pH 8—9 (по универсальной индикаторной бумаге) и нагревают до растворения вольфрамовой кислоты. К раствору приливают соляную кислоту до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге), разбавляют водой до 150 см³, добавляют 1—2 г солянокислого гидроксиламина и кипятят до полного восстановления железа. Затем приливают 7,5 см³ соляной кислоты, 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают раствор при температуре 90—95° С в течение 10 мин, после чего прибавляют 1 см³ раствора азотнокислой ртути и еще 10 см³ раствора тиоацетамида. Раствор с выпавшим осадком сульфидов выдерживают при температуре 85—90° С в течение 30—40 мин, охлаждают и оставляют на 2 ч. Осадок сульфидов отфильтровывают на двойной фильтр средней плотности и промывают 6—7 раз водой. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют тремя порциями (по 10 см³ каждая) горячей

смеси кислот, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение сульфидов. Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному фильтрату.

К фильтрату прибавляют 5 см³ серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты, после чего охлаждают. Стенки стакана ополаскивают водой и снова выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. После охлаждения для растворения солей приливают 15 см³ разбавленной соляной кислоты.

При определении массовой доли сурьмы до 0,0025% весь раствор переносят в делительную воронку, ополаскивают стакан разбавленной соляной кислотой с таким расчетом, чтобы объем не превышал 20 см³. Затем приливают 1 см³ раствора двухлористого олова, 2 см³ раствора азотистокислого натрия, перемешивают в течение 5 мин, добавляют 1 см³ раствора мочевины, 70 см³ воды, 1 см³ раствора бриллиантового зеленого, встряхивают 2—3 раза, добавляют 20 см³ толуола и встряхивают еще в течение 1 мин.

При определении массовой доли сурьмы свыше 0,0025% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³ в зависимости от ожидаемой массовой доли сурьмы (табл. 1), доливая до метки разбавленной соляной кислотой.

Таблица 1

Массовая доля сурьмы, %	Вместимость мерной колбы, см³	Объем аликвотной части раствора пробы, см³
От 0,001 до 0,0025 включ.	—	Весь раствор
Св. 0,0025 » 0,005 »	50	20
» 0,005 » 0,01 »	100	20
» 0,01 » 0,03 »	100	10
» 0,03 » 0,05 »	100	5

Аликвотную часть раствора, отобранную в соответствии с табл. 1, переносят в делительную воронку вместимостью 150 см³ (объем аликвотной части раствора доводят разбавленной соляной кислотой до 20 см³), приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и охлаждают. Затем приливают 1 см³ раствора двухлористого олова, 2 см³ раствора азотистокислого натрия, перемешивают в течение 5 мин, добавляют 1 см³ раствора мочевины, 70 см³ воды, 1 см³ раствора бриллиантового зеленого, встряхивают 2—3 раза, добавляют 20 см³ толуола и встряхивают еще в течение 1 мин.

Толуольному и водному слоям дают расслоиться, водный слой сливают и отбрасывают, а толуольный отфильтровывают через сухой фильтр или вату в кювету и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 640 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—670 нм через

30 мин с момента экстракции. В качестве раствора сравнения используют толуол. По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, находят массу сурьмы по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

В пять стаканов из шести вместимостью по 250 см³ поочередно помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,000001; 0,000002; 0,000004; 0,000006; 0,000008 г сурьмы. В шесть стаканов приливают по 5 см³ азотной кислоты, по 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое стаканов охлаждают, ополаскивают стенки водой и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. В стакан приливают 50 см³ воды, 30 см³ раствора винной кислоты и нагревают раствор до растворения солей. Прибавляют аммиак до получения pH 8—9 (по универсальной индикаторной бумаге), затем соляную кислоту до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге) и еще в избыток 7,5 см³. Раствор разбавляют водой до 150 см³ и нагревают до начала кипения. Осторожно добавляют 1—2 г солянокислого гидроксиламина, кипятят, прибавляют 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают раствор при 90—95° С в течение 10 мин. Затем прибавляют 1 см³ раствора азотнокислой ртути и еще 10 см³ раствора тиоацетамида. Раствор с выпавшим осадком тиоацетамидасульфидов выдерживают при 85—90° С в течение 30—40 мин, охлаждают и оставляют стоять 2 ч. Осадок сульфидов отфильтровывают на двойной фильтр средней плотности и промывают водой 6—7 раз. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют тремя порциями (по 10 см³) горячей смеси соляной и азотной кислот, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение сульфидов. Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному фильтрату.

К фильтрату прибавляют 5 см³ серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и охлаждают. Соли растворяют в 15 см³ разбавленной соляной кислоты.

Весь раствор переносят в делительную воронку, ополаскивают стакан разбавленной соляной кислотой с таким расчетом, чтобы объем не превышал 20 см³. Затем проводят экстракцию по п. 3.1 в условиях всего анализируемого раствора.

Раствор в шестом стакане, содержащий все применяемые при построении градуировочного графика реактивы, кроме стандартного раствора, служит для проведения контрольного опыта.

Градуировочный график строят по результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора, не содержащего стандартного раствора сурьмы, из значений оптиче-

ской плотности растворов, содержащих стандартный раствор сурьмы и соответствующим им концентрациям сурьмы.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	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 »	0,008

Изменение № 1 ГОСТ 14638.12—84 Ферровольфрам. Метод определения сурьмы

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.

Раздел 2. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %»; «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %»; «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 2 %»; «10 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; «10 %-ный свежеприготовленный раствор» на «свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %»; «0,5 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,5 %»;

исключить ссылки: ГОСТ 36 –78, ГОСТ 6789—78.

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли сурьмы приведены в табл. 2.

(Продолжение см. с. 70)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.12—84)

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца и 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	0,002	0,003	0,002
» 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,008	0,007	0,008	0,004

(ИУС № 2 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru