

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



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 пробы 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 ректифицированный по ГОСТ 5962—67, раствор 3:1.

Толуол по ГОСТ 6789—78.

Олово двуххлористое по ГОСТ 36—78, 10%-ный раствор: 10 г соли растворяют в 100 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> горячей воды и охлаждают до комнатной температуры.

Бриллиантовый зеленый, 0,5%-ный раствор в растворе этилового спирта: 0,5 г реактива растворяют в 100 см<sup>3</sup> раствора этилового спирта.

Сурьма металлическая по ГОСТ 1089—82.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: 0,1000 г сурьмы растворяют при нагревании в 50 см<sup>3</sup> серной кислоты. После растворения навески приливают еще 50 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, в которую предварительно налито 600 см<sup>3</sup> воды, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация сурьмы в растворе А равна 0,0001 г/см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают серной кислотой (1:8) до метки и перемешивают; раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация сурьмы в растворе Б равна 0,000002 г/см<sup>3</sup>.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску ферровольфрама массой 0,25 г помещают в платиновую чашку, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора фтористоводородной кислоты, 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и растворяют при нагревании.

Раствор выпаривают до начала появления паров серной кислоты. К содержимому чашки приливают 50 см<sup>3</sup> воды, 20—30 см<sup>3</sup> раствора винной кислоты и нагревают раствор в течение 10 мин до растворения солей. Содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>, добавляют 1—2 г солянокислого гидроксиамина и кипятят до полного восстановления железа. Затем приливают 7,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора тиоацетамида и выдерживают раствор при температуре 90—95°C в течение 10 мин, после чего прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотнокислой ртути и еще 10 см<sup>3</sup> раствора тиоацетамида. Раствор с выпавшим осадком сульфидов выдерживают при температуре 85—90°C 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. Затем приливают 1 см<sup>3</sup> раствора двуххлористого олова, 2 см<sup>3</sup> раствора азотистокислого натрия, перемешивают в течение 5 мин, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора мочевины, 70 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> раствора бриллиантового зеленого, встряхивают 2—3 раза, добавляют 20 см<sup>3</sup> толуола и встряхивают еще в течение 1 мин.

При определении массовой доли сурьмы выше 0,0025% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см<sup>3</sup> в зависимости от ожидаемой массовой доли сурьмы (табл. 1), доливая до метки разбавленной соляной кислотой.

Таблица 1

Массовая доля сурьмы, %	Вместимость мерной колбы, см <sup>3</sup>	Объем аликовитной части раствора пробы, см <sup>3</sup>
От 0,001 до 0,0025 включ.	—	Весь раствор
Св. 0,0025	50	20
» 0,005	100	20
» 0,01	100	10
» 0,03	100	5

Аликовитную часть раствора, отобранную в соответствии с табл. 1, переносят в делительную воронку вместимостью 150 см<sup>3</sup> (объем аликовитной части раствора доводят разбавленной соляной кислотой до 20 см<sup>3</sup>), приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и охлаждают. Затем приливают 1 см<sup>3</sup> раствора двуххлористого олова, 2 см<sup>3</sup> раствора азотистокислого натрия, перемешивают в течение 5 мин, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора мочевины, 70 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> раствора бриллиантового зеленого, встряхивают 2—3 раза, добавляют 20 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> поочередно помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,000001; 0,000002; 0,000004; 0,000006; 0,000008 г сурьмы. В шесть стаканов приливают по 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, по 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды, 30 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. Раствор разбавляют водой до 150 см<sup>3</sup> и нагревают до начала кипения. Осторожно добавляют 1—2 г солянокислого гидроксилиамина, кипятят, прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора тиоацетамида и выдерживают раствор при 90—95°C в течение 10 мин. Затем прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотнокислой ртути и еще 10 см<sup>3</sup> раствора тиоацетамида. Раствор с выпавшим осадком тиоацетамида сульфидов выдерживают при 85—90°C 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 см<sup>3</sup>) 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 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и охлаждают. Соли растворяют в 15 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты.

Весь раствор переносят в делительную воронку, ополаскивают стакан разбавленной соляной кислотой с таким расчетом, чтобы объем не превышал 20 см<sup>3</sup>. Затем проводят экстракцию по п. 3.1 в условиях всего анализируемого раствора.

Раствор в шестом стакане, содержащий все применяемые при построении градуировочного графика реагенты, 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 оптической

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 градуированному графику, г;

$m$  — масса навески, соответствующая аликовтной 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 результата 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.)