

## ШПАТ ПЛАВИКОВЫЙ

## Метод определения серы (сульфидной)

Fluorite. Method for the determination  
of sulphide sulphur contentГОСТ  
7619.8—81Взамен  
ГОСТ 7619.8—70

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1195 срок действия установлен

*снят с официального срока действия* с 01.01. 1982 г.  
(14-42) до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на плавиковый шпат и устанавливает объемный метод определения серы (сульфидной) при массовой доле от 0,05 до 0,5 %.

Метод основан на разложении сульфидов и дисульфидов соляной кислотой. Выделившийся сернистый водород поглощают раствором ацетата кадмия с образованием сульфида кадмия. Последний титруют раствором йода, избыток которого затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 7619.0—81.

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

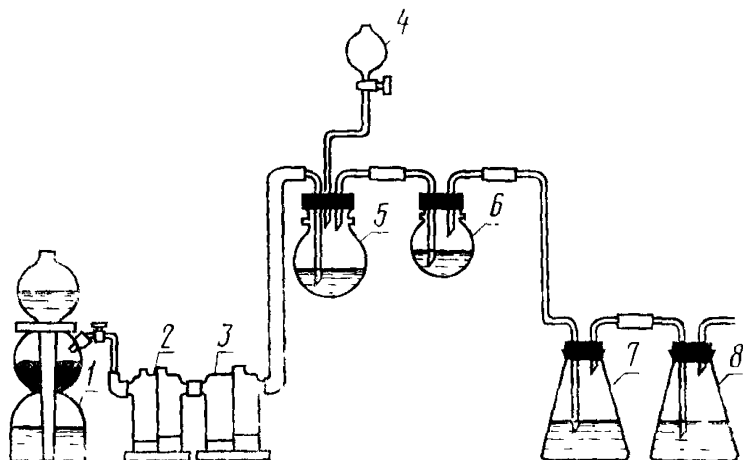
2.1. Для проведения анализа применяют:  
установку для определения содержания серы (сульфидной) (см. чертёж);

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:9;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, разбавленную 1:1 и 1:5;

кислоту уксусную по ГОСТ 61—75;

титрованный раствор йода, 0,05 н.; готовят из фиксанала 0,1 н. соответствующим разбавлением. Раствор хранят в склянке из темного стекла;



1—аппарат Киппа для получения углекислого газа; 2—склянка Тищенко с раствором сульфата меди; 3—склянка Тищенко с водой; 4—капельная воронка; 5—колба вместимостью 500 см<sup>3</sup> для разложения навески; 6—колба для улавливания паров соляной кислоты; 7—первый приемник; 8—второй приемник

раствор сериоватистокислого натрия (тиосульфат) 0,05 н. готовят из фиксаля 0,1 н. соответствующим разбавлением. Раствор хранят в склянке из темного стекла;

титрованный раствор двуххромовокислого калия, 0,05 н.; готовят из фиксаля 0,1 н. соответствующим разбавлением;

калий йодистый по ГОСТ 4232—74, свежеприготовленный раствор;

крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, 1%-ный свежеприготовленный раствор;

кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824—79, раствор; готовят следующим образом: 50 г соли и 10 см<sup>3</sup> уксусной кислоты растворяют в 1000 см<sup>3</sup> воды;

хрома окись по ГОСТ 3776—78;

цинк гранулированный по ГОСТ 989—75;

спирт этиловый гидролизный ректификованный;

медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор 40 г/дм<sup>3</sup>.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску плавикового шпата массой 3—5 г (в зависимости от содержания сульфидной серы) помещают в колбу для разложения навески, смачивают несколькими каплями этилового спирта, добавляют 0,1 г хрома окиси и 5 г цинка. В колбу для улавливания паров соляной кислоты наливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем в первый приемник наливают 50 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого кадмия и 50 см<sup>3</sup> воды, а во второй приемник 25 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого

кадмия и 25 см<sup>3</sup> воды. Установку собирают, как указано на чертеже.

В капельную воронку наливают 30 см<sup>3</sup> разбавленной 1:5 соляной кислоты и, приливая по каплям кислоту из капельной воронки в колбу, разлагают навеску пробы. После того как вся кислота будет израсходована, через всю установку пропускают ток углекислого газа со скоростью 2—3 пузырька в секунду и нагревают содержимое колбы в течение 10 мин. Далее отключают приемники. Во втором приемнике должно быть лишь незначительное помутнение раствора уксуснокислого кадмия, в противном случае анализ повторяют с меньшей навеской.

Содержимое первого и второго приемников объединяют, приливают 25 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора йода (при этом должен остаться избыток йода, в противном случае количество добавляемого раствора йода увеличивают), затем 20 см<sup>3</sup> разбавленной 1:1 соляной кислоты, 2—3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

3.2. Для определения количества 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 25 см<sup>3</sup> (или более) 0,05 н. раствора йода, отбирают 25 см<sup>3</sup> (или более) 0,05 н. раствора йода в колбу вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 20—30 см<sup>3</sup> воды и титруют 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до окрашивания раствора в желтый цвет. Затем прибавляют 2—3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

3.3. Для установки титра 0,05 н. раствора тиосульфата натрия пипеткой отбирают 25 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора двуххромовокислого калия в колбу для титрования, в которую налито 10—12 см<sup>3</sup> разбавленной 1:9 серной кислоты, 5—7 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия, и выдерживают 5—7 мин в темном месте. Затем раствор доливают водой до 200 см<sup>3</sup> и титруют раствором тиосульфата натрия до окрашивания раствора в светло-желтый цвет. Далее приливают 2—3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфата до перехода синей окраски раствора в светло-зеленую.

Титр 0,05 н. раствора тиосульфата натрия ( $T$ ) по сере вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,0008016 \cdot V}{V_1},$$

где 0,0008016 — титр 0,05 н. раствора двуххромовокислого калия по сере;

$V$  — объем 0,05 н. раствора двуххромовокислого калия, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю серы (сульфидной) ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T \cdot (V - V_1) \cdot 100}{m},$$

где  $T$  — титр 0,05 н. раствора тиосульфата натрия по сере;

$V$  — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 25 см<sup>3</sup> (или более) 0,05 н. раствора йода, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем 0,05 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка раствора йода, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески плавикового шпата, г.

4.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величины, приведенной в таблице.

| Массовая доля серы (сульфидной), % | Допускаемое расхождение, % |
|------------------------------------|----------------------------|
| От 0,05 до 0,1                     | 0,01                       |
| Св. 0,1 » 0,3                      | 0,02                       |
| » 0,3 » 0,5                        | 0,04                       |

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает приведенную величину, определение повторяют.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

**Изменение № 1 ГОСТ 7619.8—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (сульфидной)**

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.07.86 № 2182 срок введения установлен**

**с 01.01.87**

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1769.

По всему тексту стандарта заменить значения концентрации раствора  
(Продолжение см. с. 50)

йода: 0,05 н. на 0,025 моль/дм<sup>3</sup>; 0,01 н. на 0,005 моль/дм<sup>3</sup>; 0,1 н. на 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Пункт 2.1. Седьмой абзац. Заменить обозначение концентрации раствора: н. на моль/дм<sup>3</sup>;

восьмой абзац изложить в новой редакции: «титрованный раствор двуххромовокислого калия 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; готовят следующим образом: 2,9422 г двуххромовокислого калия растворяют в воде и разбавляют до 1000 см<sup>3</sup> водой».

Пункт 3.3. Формула. Заменить значение: 0,0008016 на 0,000962 (2 раза).

(ИУС № 10 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 7619.8—81 Шпат плавиковый. Метод определения серы (сульфидной)

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.12.91 № 2164

Дата введения 01.07.92

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «а также иодометрический метод определения сульфидной серы (см. приложение)».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции «4.2. Разность между результатами параллельных определений и результатами анализа при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должна превышать допускаемых расхождений, приведенных в таблице.

| Массовая доля серы, %    | Допускаемые расхождения, % |                     |
|--------------------------|----------------------------|---------------------|
|                          | параллельных определений   | результатов анализа |
| От 0,050 до 0,100 включ. | 0,007                      | 0,010               |
| Св 0,100 » 0,300 »       | 0,015                      | 0,020               |
| » 0,30 » 0,50 »          | 0,03                       | 0,04                |

Стандарт дополнить приложением

## «ПРИЛОЖЕНИЕ

### Иодометрический метод определения содержания сульфида (ИСО 4284—88)

#### 1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает иодометрический метод определения сульфида в плавиковом шпате для производства плавиковой кислоты и керамики.

Метод применим к материалам с содержанием сульфида, выраженного в виде серы (S), более или равным 0,001 % (по массе).

Примечание Плавиковый шпат для производства плавиковой кислоты и керамики обычно не содержит полисульфидов.

Метод не применим, если предполагается их присутствие.

#### 2. Ссылка

ГОСТ 7618—83 Концентраты плавиковошпатовые. Технические условия.

#### 3. Сущность метода

Разложение навески в закрытом аппарате в смеси растворов соляной кислоты, хлорида олова (II) и борной кислоты. Поглощение высвободившегося сероводорода, переносимого потоком аргона или азота, не содержащих кислорода в растворе ацетата цинка, и иодометрическое определение образовавшегося сульфида цинка.

#### 4. Реактивы

При анализе используют реактивы только аналитической чистоты и только дистиллированную воду либо воду эквивалентной чистоты.

4.1. Кислота борная.

4.2. Азот или аргон, не содержащие кислород.

(Продолжение см. с. 64)

Примечание. При подозрении на присутствие кислорода газ сначала пропускают через промывную склянку, содержащую щелочной раствор пирогаллола.

**4.3. Кислота соляная, раствор**

Разбавляют один объем соляной кислоты  $\rho \sim 1,18$  г/см<sup>3</sup>, двумя объемами воды.

**4.4. Олова хлорид (II), раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.**

Растворяют 200 г дигидрата хлорида олова (II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в 300 см<sup>3</sup> соляной кислоты,  $\rho \sim 1,18$  г/см<sup>3</sup>, и разбавляют водой до 1000 см<sup>3</sup>.

**4.5. Цинка ацетат, раствор 30 г/дм<sup>3</sup>**

Растворяют 30 г дигидрата ацетата цинка и 6 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты в 1000 см<sup>3</sup> воды.

**4.6. Йод, стандартный раствор  $c(\text{I}/2\text{J}_2) = 0,005$  моль/дм<sup>3</sup>.**

Важно, чтобы этот раствор был свежеприготовленным, полученным разбавлением стандартного раствора йода,  $c(\text{I}/2\text{J}_2) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

**4.7. Натрия тиосульфат, стандартный раствор  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>.**

Важно, чтобы этот раствор был свежеприготовленным, полученным разбавлением стандартного раствора тиосульфата натрия  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,10$  моль/дм<sup>3</sup>.

**4.8. Раствор крахмала**

1 г растворимого крахмала в 10 см<sup>3</sup> воды и медленно приливают суспензию к 200 см<sup>3</sup> кипящей воды. Кипятят в течение 1 мин. Охлаждают и фильтруют в колбу со стеклянной крышкой.

## 5. Оборудование

Обычное лабораторное оборудование и указанное в пп. 5.1—5.2.

**5.1. Аппарат преобразования и поглощения газа, содержащий:**

промывную склянку;

колбу с плоским дном, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником.

Примечание. Пример типичного аппарата показан на чертеже.

**5.2. Электрическая печь с терморегулятором, позволяющим контролировать температуру в призмах  $(105 \pm 2)$  °C.**

## 6. Проба для анализа

Для приготовления пробы для анализа используют остаток от определения потери массы при прокаливании при 105 °C.

Примечание. ГОСТ 7618—83, применяемый для плавикового шпата для производства плавиковой кислоты, в равной степени применим к плавиковому шпату для производства керамики.

## 7. Проведение анализа

**7.1. Навеска**

Истирают несколько граммов пробы для испытания (п. 6) в агатовой ступке до размера частиц, проходящих через сито с отверстиями 63 мкм. Высушивают просеянный материал в течение 2 ч в печи (п. 5.2) при температуре  $(105 \pm 2)$  °C.

Охлаждают в эксикаторе. Взвешивают с погрешностью до 1 мг около 3 г этой пробы.

Примечание. Общее содержание сульфида, выраженного в виде серы (S), в навеске не должно превышать 0,8 мг. Для проб, содержащих более 0,03 % (по массе) серы, масса навески должна быть пропорционально сокращена.

**7.2. Контрольный опыт**

Одновременно с определением проводят контрольный опыт, следуя той же процедуре и используя те же реактивы, что и при определении, но без навески.

(Продолжение см. с. 65)



## 7.3. Определение

Помещают в промывную склянку (п. 5.1.1) 50 см<sup>3</sup> раствора ацетата цинка (п. 4.5). Помещают навеску (п. 7.1) в колбу с плоским дном (п. 5.1.2), добавляют 3 см<sup>3</sup> борной кислоты (п. 4.1) и собирают аппарат (п. 5.1).

Приливают смесь из 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (п. 4.3) и 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида олова (II) (п. 4.4) через капельную воронку. В горлышко воронки вставляют коробку с одним отверстием, снабженную стеклянной трубкой, и пропускают поток азота или аргона (п. 4.2) через аппарат со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин в течение 15 мин. Слабо кипятят содержимое колбы в течение 1 ч, не прерывая подачу газа, затем отсоединяют промывную склянку от аппарата. Убирают трубку, через которую подается газ из промывной склянки, и быстро добавляют 10,0 см<sup>3</sup> йода (п. 4.6) и 8—10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (п. 4.3). Сразу же погружают трубку, через которую подается газ в промывную склянку, закрывают трубки, через которые подается и выходит газ, и оставляют на 10 мин. Затем удаляют пробки и тщательно промывают трубку, через которую подавался газ, собирая промывные воды в склянку. Необходимо следить за тем, чтобы все количество сульфида цинка, прилипшего к стенкам входной трубки, было растворено полностью. Проводят обратное титрование не вступившего в реакцию йода раствором тиосульфата натрия (п. 4.7), приливая 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала (п. 4.8) непосредственно перед достижением конечной точки титрования.

## 8. Выражение результатов

Массовую долю сульфида (S) в процентах вычисляют по формуле

$$S = \frac{(10,0 - V_1) - (10,0 - V_0)}{m} \cdot 100 \cdot 0,00016 = \frac{V_0 - V}{m} 0,016,$$

где  $V_0$  — объем раствора тиосульфата натрия (п. 4.7), использованный в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

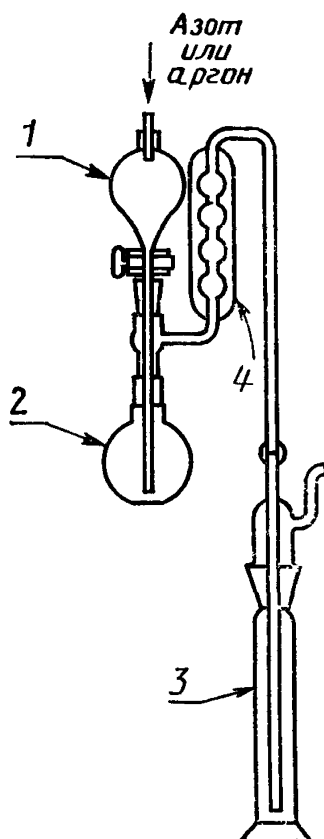
$V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия (п. 4.7), использованный при определении, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески (п. 7.1), г;

10,0 — объем раствора йода, (п. 4.6), добавляемый в промывную склянку, см<sup>3</sup>;

0,00016 — масса серы, соответствующая 1,00 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия, г;  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,010$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Примечание.** Если концентрации используемых стандартных растворов не соответствуют концентрациям растворов, указанных в списке реактивов, следует ввести необходимые поправки,



1 — капельная воронка; 2 — колба с плоским дном; 3 — промывная склянка; 4 — обратный холодильник

### 9. Отчет об анализе

Отчет об анализе должен содержать:

идентификацию пробы;

ссылку на использованный метод;

результаты и способ их выражения;

любые особенности, отмеченные во время анализа;

операции, не предусмотренные настоящим стандартом или стандартом, на который дается ссылка, или рассматриваемые как необязательные».

(ИУС № 4 1992 г.)