

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 01.07.85до 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 lika минус 0,09 В относительно ртутного анода.

Режим полярографирования — переменноточковый.

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

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока со всеми принадлежностями.



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/дм³.

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 см³ и растворяют в 50 см³ воды, приливают 5 см³ азотной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, 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 см³ разбавленной азотной кислоты, после растворения приливают 10 см³ разбавленной серной кислоты и выпаривают до появления ее паров. Приливают 50 см³ воды и растворяют соли. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, содержащую 200 см³ раствора серной кислоты. После охлаждения раствор доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

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 см³ азотной кислоты, 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, 10 см³ разбавленной серной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, приливают 20 см³ 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 тиацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90° С, после чего приливают еще 10 см³ раствора тиацетамида 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, см ³	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 тиацетамида 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 тиацетамида 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 тиаоацетамидом 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 см³ разбавленной азотной кислоты, после растворения навески приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Разбавляют раствор небольшим количеством воды и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация висмута в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

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

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, см ³	Количество разбавленной серной кислоты, приливаемой к аликвотной части раствора, см ³
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 фотозлектроколориметре 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, %				результатов анализа стандартного образца аттестованного значения
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений		
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.)