

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СУРЬМА

Методы определения серы

Antimony. Methods for the determination of sulphur

ГОСТ

1367.7-83

Взамен

ГОСТ 1367.7-76

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6013 дата введения
установлена 01.01.85

Ограничение срока действия снято по протоколу № 4-93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4-94)

Настоящий стандарт устанавливает полярографический метод определения серы от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ % и объемный метод определения серы от 0,005 до 0,2 % в сурьме.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 1367.0-83.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на извлечении и восстановлении серы из металлической сурьмы смесью йодистоводородной и соляной кислот с гипофосфитом натрия с последующей отгонкой сероводорода в токе инертного газа. Содержание сульфид-иона определяют полярографически на переменнотоковом полярографе.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф типа ПУ-1 с ртутным капающим электродом или любой другой полярограф переменного тока.

Электролизер с выносным анодом. В анодное отделение залита ртуть. Анодное отделение ежедневно заполняют насыщенным раствором хлористого калия.

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100, 200 см³.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2 дм³.

Холодильники стеклянные лабораторные по ГОСТ 23932-90.

Пипетки с делениями по НТД вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919-83.

Ртуть металлическая по ГОСТ 4658-73, марки РО.

Вода бидистилированная, готовят перегонкой дистиллированной воды в кварцевом перегонном аппарате.

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, ос. ч., насыщенный раствор.

Кислота соляная, ос. ч., по ГОСТ 14261-77 и 6 моль/дм³ раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, 0,05 моль/дм³ раствор (фиксант).

Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Кислота йодистоводородная по ГОСТ 4200-77.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200-76.

С. 2 ГОСТ 1367.7-83

Смесь восстановительная: в колбу вместимостью 2 дм³, снабженную обратным холодильником, помещают 150 г гипофосфита натрия, приливают 300 см³ концентрированной соляной кислоты, 500 см³ йодистоводородной кислоты, 200 см³ бидистиллированной воды, перемешивают и кипятят в токе азота 7-8 ч для очистки от серы. После охлаждения раствор сливают с солей и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363-80, 2 моль/дм³ и раствор с массовой долей 25 %. 2 моль/дм³ раствор гидроокиси калия готовят в свежекипяченном бидистилляте за 2-3 дня перед употреблением.

Пирогаллол по ТУ 6-09-5319-86, раствор с массовой долей 25 % в растворе с массовой долей 25 % гидроокиси калия.

Азот газообразный по ГОСТ 9293-74. Перед поступлением в аппарат для отгонки азот очищают, пропуская его через две склянки Дрекслеля с раствором пирогаллола с массовой долей 25 % в растворе с массовой долей 25 % гидроокиси калия.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652-73: 500 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 1 дм³, приливают 700 см³ воды и, размешивая, приливают аммиак до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через плотный фильтр, приливают 6 моль/дм³ раствора соляной кислоты до нейтрализации раствора (по бумаге конго) и избыток 100 см³. Отфильтровывают раствор через воронку Бюхнера. Осадок промывают 10 раз бидистиллятом и сушат на воздухе.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, 2 моль/дм³ раствор готовят в свежепрокипяченном бидистилляте в день применения.

Фон полярографический: к 80 см³ 2 моль/дм³ раствора гидроокиси калия, содержащем 10 г трилона Б в 100 см³ раствора, приливают 20 см³ 2 моль/дм³ раствора гидроксиламина гидрохлорида и 150 см³ свежепрокипяченного бидистиллята. Растворы смешивают в день применения.

Стандартные растворы серы

Раствор А сульфатной серы: 6,25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора серной кислоты, приготовленной из фиксанала, приливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А сульфатной серы содержит 0,1 мг серы.

Раствор Б сульфатной серы: 1 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают; готовят в день применения.

1 см³ раствора Б сульфатной серы содержит 1 мкг серы.

Раствор А сульфидной серы: 0,15 г высущенного фильтровальной бумагой сульфида натрия, содержащего 20 мг серы, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ полярографического фона, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают; готовят в день применения.

1 см³ раствора А сульфидной серы содержит 0,2 мг серы.

Раствор Б сульфидной серы: 1 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают полярографическим фоном до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

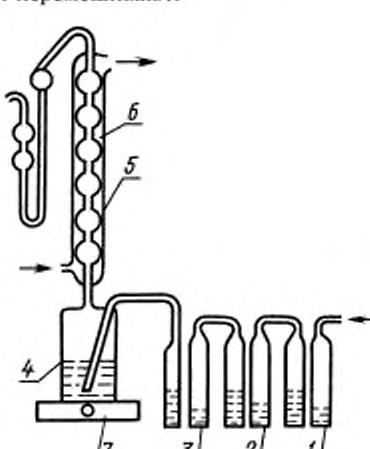
1 см³ раствора Б сульфидной серы содержит 1 мкг серы.

Установка для определения серы (черт. 1).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Перед проведением анализа поверхность сурьмы очищают от внешних загрязнений. Для этого сурьму с размером зерен более 2 мм марок Су00000, Су0000, Су0000П, Су000 обрабатывают в полиэтиленовом стакане смесью азот-



1, 2 - барботеры, наполненные 25 %-ным раствором пирогаллола в 25 %-ном растворе гидроокиси калия; 3 - барботер с бидистиллятом; 4 - колба реакционная вместимостью 200 см³, соединенная с холодильником с помощью шлифа; 5 - холодильник длиной 25 см; 6 - приемник вместимостью 20 см³; 7 - электроплитка. Барботеры и приемник соединены хлорвиниловыми трубками

Черт. 1

ной, фтористоводородной, уксусной кислот, взятых в соотношении 25:15:25, в течение 30 с. Фильтруют через воронку Бюхнера и промывают большим количеством воды, а затем бидистиллятом. Пробу высушивают на воздухе и измельчают в яшмовой или агатовой ступке в порошок размером частиц не более 0,074 мм в день проведения анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2.2. Приступая к анализу, промывают холодильник установки бидистиллятом, так как при нахождении прибора в нерабочем состоянии на внутренней поверхности трубы холодильника возможно окисление йодистоводородной кислоты кислородом воздуха, что может привести к занижению результатов анализа.

2.2.3. Правильность работы установки проверяют отгонкой стандартного раствора сульфатной серы. Для этого в реакционную колбу 4 наливают 150 см³ восстановительной смеси, включают электроплитку 7, мощность которой регулируют таким образом, чтобы раствор в колбе закипал за 5—7 мин и через установку пропускают азот со скоростью 15—25 пузырьков за 10 с. Не подсоединяя приемник, восстановительную смесь кипятят в течение 1 ч для дополнительной очистки от серы. Затем в приемник 6 наливают поглотитель, состоящий из 10 см³ полярографического фона, и, присоединив приемник к холодильнику, снова кипятят восстановительную смесь в течение 30 мин. Раствор из приемника переводят в электролизер и снимают полярограмму раствора контрольного опыта. Величина контрольного опыта не должна превышать 0,05 мкг серы. В противном случае отгонку серы из смеси повторяют.

Затем восстановительную смесь охлаждают и подключают к холодильнику приемник с поглотительным раствором. В реакционную колбу вводят 2 см³ стандартного раствора Б сульфатной серы, что соответствует 2 мкг серы, включают электроплитку 7 и отгоняют серу в течение 30 мин. Параллельно снимают на полярографе без отгонки полярограмму поглотительного раствора, содержащего 2 мкг сульфидной серы. Результаты определений сульфатной и сульфидной серы не должны различаться более чем на 10 %. Причиной несходимости результатов может служить негерметичность установки. О герметичности установки судят по совпадению скорости прохождения пузырьков азота в барботере 1 и в приемнике 6.

После отгонки серы из стандартного раствора снова проверяют величину контрольного опыта, тем самым проверяют и полноту отгонки серы из стандартного раствора сульфатной серы.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. В приемник 6 наливают 10 см³ полярографического фона и присоединяют к холодильнику проверенной установки. В охлажденную восстановительную смесь вводят навеску сурьмы массой 5 г марки Су00000, массой 2 г марки Су0000П или массой 1 г марок Су0000, Су000. Включают плитку и отгоняют сероводород 30 мин с момента закипания восстановительной смеси в токе азота. Раствор из приемника переводят в электролизер с внешним анодом и снимают полярограмму раствора пробы от минус 0,4 до минус 0,8 В. Потенциалы приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду. А к холодильнику перегонной установки подключают приемник с поглотительным раствором и определяют величину контрольного опыта и полноту отгонки серы из навески. Затем отгоняют сероводород из стандартного раствора сульфатной серы с содержанием серы, близким к ее содержанию в пробе.

Массовую долю серы в пробе определяют, сравнивая высоту волны сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из навески пробы с высотой волны сульфида после отгонки сероводорода из стандартного раствора.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 (H - H_3)}{(H_1 - H_2) m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса серы в стандартном растворе, мкг;

H — высота пика сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из навески пробы, мм;

H_1 — высота пика сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из стандартного раствора, мм;

H_2 — высота пика контрольного опыта, мм;

m — масса навески сурьмы, г.

2.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов

С. 4 ГОСТ 1367.7-83

анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серы, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,000005 до 0,000010 включ.	0,000004	0,000005
Св. 0,000010 » 0,000020 »	0,000005	0,000006
» 0,000020 » 0,000050 »	0,000010	0,000012
» 0,00005 » 0,000010 »	0,00002	0,00003
» 0,00010 » 0,000020 »	0,00003	0,00004
» 0,00020 » 0,000050 »	0,00005	0,00006
» 0,0005 » 0,0010 »	0,0001	0,0002

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на извлечении серы из металлической сурьмы соляной кислотой. Выделившийся сероводород улавливают раствором смеси ацетатов кадмия и цинка. Содержание серы определяют объемным йодометрическим методом.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Насос водоструйный лабораторный по ГОСТ 23932-90.

Бюретки по НТД вместимостью 25 см³.

Мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1 дм³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1 дм³.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³.

Пробки резиновые конусные по ТУ 381051835-88.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, разбавленная 2:1, 1:1.

Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

Цинк уксуснокислый по ГОСТ 5823-78 и раствор с массовой долей 1 %.

Кадмий уксуснокислый по ТУ 6-09-5446-89.

Раствор поглотительный: 5 г уксуснокислого кадмия и 20 г уксуснокислого цинка помещают в мензурку вместимостью 1 дм³, растворяют в воде, приливают 5 см³ уксусной кислоты и доливают водой до метки, перемешивают.

Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363-80.

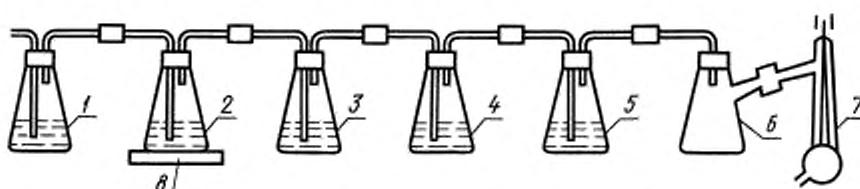
Калий йодноватокислый (йодат калия) по ГОСТ 4202-75, 0,01 М раствор: 68 г йодистого калия, 1,6 г гидроокиси калия и навеску йодата калия массой 0,3567 г растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора йодата калия соответствует 0,00016 г серы.

Крахмал по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 1 %.

Установка для определения серы (черт. 2).

(Измененная редакция, Изм. № 1).



1 — колба, наполненная 100 см³ 1 %-ным раствором уксуснокислого цинка; 2 — колба реакционная, наполненная 100 см³ соляной кислоты (2:1); 3 — колба, наполненная 100 см³ воды для улавливания паров соляной кислоты и мышьяка; 4 — колба, наполненная 100 см³ поглотительного раствора; 5 — колба контрольная, наполненная 60 см³ поглотительного раствора; 6 — колба Бунзена; 7 — насос водоструйный; 8 — электроплитка

Черт. 2

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Собирают установку из пяти конических колб, колбы Бунзена и водоструйного насоса. Пять колб закрывают резиновыми пробками с двумя отверстиями для стеклянных трубок. Стеклянные трубы, подводящие газ, опущены почти до дна колб. Стеклянные трубы, выводящие газ, отрезаны около пробки. Стеклянные трубы соединены встык хлорвиниловыми трубками и подсоединенны к колбе Бунзена и к водоструйному насосу. Установку собирают герметично. О ее герметичности судят по совпадению скорости прохождения пузырьков воздуха в первой и в пятой колбе при включенном водоструйном насосе.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сурьмы массой 5 г марок Су00, Су0 или массой 1 г марок Су1 и Су2 помещают в фильтровальную бумагу, тщательно заворачивают и бросают в реакционную колбу 2, содержащую 100 см³ соляной кислоты (2:1). Быстро закрывают колбу пробкой и через аппарат пропускают воздух, включив водоструйный насос. Скорость пузырьков с первой до пятой колбы должна быть одинаковой и составлять 3—4 пузырька в секунду. Затем включают электроплитку 8, нагревают содержимое реакционной колбы до кипения, снижают нагрев электроплитки с помощью переключателя и кипятят в течение 10 мин. Прекратив нагрев реакционной колбы 2, отсоединяют поглотительную колбу 4 от прибора, смывают водой длинную трубку и, охладив желтую эмульсию сульфидов кадмия и цинка, приливают в колбу 5 см³ крахмала, 10 см³ соляной кислоты (1:1) и быстро титруют 0,01 моль/дм³ раствором йодата калия, пока раствор не станет синим. Затем приливают еще 5 см³ соляной кислоты (1:1) и, если окраска раствора исчезла, титруют дальше. При больших содержаниях серы операцию приливания соляной кислоты повторяют 2—3 раза. После того, как раствор дотитруют до устойчивого синего окрашивания, поглотительный раствор из колбы 5 вливают в оттитрованный раствор. Если раствор обесцветится, то его снова дотитровывают до устойчивого слабо-синего окрашивания.

Поглотительный раствор — вода в колбе 3 — необходимо менять каждый раз при отгонке серы из новой навески.

Контрольные опыты проводят, пропуская через аппарат воздух в течение 10 мин.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,00016 \cdot 100}{m},$$

где V — объем 0,01 моль/дм³ раствора йодата калия, пошедший на титрование за вычетом среднего значения двух контрольных опытов, см³;

0,00016 — масса серы, соответствующая 1 см³ точно 0,01 моль/дм³ раствора йодата калия, г;

m — масса навески сурьмы, г.

3.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,020 »	0,003	0,004
» 0,020 » 0,050 »	0,005	0,006
» 0,050 » 0,100 »	0,01	0,013
» 0,10 » 0,20 »	0,02	0,03

3.4.1, 3.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).