ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

ГОСТ 6689.15—92

Издание официальное

БЗ 5—92/640

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.245:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИКЕЛЬ, СПЛАВЫ НИКЕЛЕВЫЕ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ

Методы определения сурьмы

Nickel, nickel and copper-nickel alloys. Methods for the determination of antimony

ГОСТ 6689.15—92

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.93

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрические и полярографические методы определения сурьмы (при массовой доле сурьмы от 0,0005 до 0,01 %) и атомно-абсорбционный метод определения сурьмы (при массовой доле сурьмы от 0,001 до 0,05 %) в никелевых и медно-никелевых сплавах по ГОСТ 492 и ГОСТ 19241.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по разд. 1 ГОСТ 6689.1.

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании пятивалентной сурьмой в солянокислой среде гексахлорстибата бриллиантового зеленого экстракции его толуолом и измерении оптической плотности экстракта. В случае медно-никелевых сплавов сурьму предварительно отделяют соосаждением с метаоловянной кислотой.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1992

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

2 Зак 1524

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Смесь кислот для растворения: концентрированная азотная и соляная кислота в соотношении 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Жидкость промывная: 10 г азотнокислого аммония растворяют в 200 см³ воды, добавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Олово двухлористое по НТД, свежеприготовленный раствор 10 г/дм³ в соляной кислоте, разбавленной 1:1.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 100 г/дм³.

Карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691, насыщенный раствор: 100 г мочевины растворяют в 100 см³ горячей воды.

Бриллиантовый зеленый, водный раствор 2 г/дм³.

Толуол по ГОСТ 5789.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Олово металлическое, с содержанием сурьмы не более $3 \cdot 10^{-3}$ %.

Сурьма марки Су0 по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: 0,05 г сурьмы растворяют при нагревании в 25 см концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки серной кислотой (1:5).

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г сурьмы.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной кислотой (1:1) и перемешивают: готовят в день применения.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г сурьмы.

Раствор В: 10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки соляной кислотой (1:1); готовят в день применения.

1 см³ раствора В содержит 0,000001 г сурьмы.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Для сплавов с массовой долей кремния и хрома менее 0,1 %, не содержащих вольфрама*

Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании.

Таблица 1

Массовая сурьма, %	Масса навески, г	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,5	Весь раствор
Св. 0,001 » 0,0025 »	1	10
» 0,0025 » 0,005 »	0,5	10
» 0,005 » 0,01 »	0,25	10

После растворения навески часовое стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 3 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Стенки стакана ополаскивают водой и повторяют упаривание до начала выделения белого дыма серной кислоты еще два раза.

При массовой доле сурьмы в сплаве менее 0,001 % остаток охлаждают и растворяют при нагревании в 20 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³ и стенки стакана ополаскивают 5 см³ соляной кислоты (1:1). К раствору добавляют 1—2 капли раствора двухлористого олова, перемешивают и оставляют на 1 мин, затем добавляют 1 см³ раствора азотистокислого натрия, хорошо перемешивают и оставляют на 5 мин. Добавляют 1 см³ насыщенного раствора мочевины, перемешивают 30 г, вводят 140 см³ воды, 1 см³ бриллиантового зеленого, 30 см³ толуола и встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения фаз нижний водяной слой выбрасывают, а органический слой помещают в сухой стакан вместимостью 50 см³, содержащий 0,3 0,5 г безводного сернокислого натрия или фильтруют через сухой бумажный фильтр. Через 10 мин измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего света слоя 5 см или на спектрофотометре при 640 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. Раствором сравнения служит экстракт контрольного опыта.

При массовой доле сурьмы в сплаве свыше 0,001 % остаток после выпаривания с серной кислотой охлаждают и растворяют при нагревании в 30 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доливают до метки соляной кислотой (1:1), аликвотную часть 10 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 100—150 см³, добавляют 1—2 капли раствора двухлористого олова и оставляют на 1 мин. Затем добавляют 1 см³ раствора азотистокислого натрия, хорошо перемешивают и оставляют на 5 мин. После этого добавляют 1 см³ мочевины и перемешивают 30 с, затем добавляют

55 см³ воды, 2 см³ раствора бриллиантового зеленого, 30 см³ толуола и встряхивают в течение 1 мин.

Далее поступают, как указано выше при анализе сплавов с массовой долей сурьмы менее 0,001 %.

2.3.2. *Для сплавов с массовой долей хлора или кремния более 0,1 %*

Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в платиновую чашку, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), 1 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После охлаждения стенки чашки ополаскивают водой, добавляют 3 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и повторяют упаривание до начала выделения белого дыма серной кислоты еще два раза. Далее анализ ведут как указано в п. 2.3.1.

2.3.3. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 40—60 см³ смеси кислот для растворения, накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают до 10 -12 см³.

После охлаждения к раствору добавляют 30 см³ воды и выпавший осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на двойной плотный фильтр. Стакан и осадок промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (1:1). Осадок с фильтром выбрасывают, а в фильтрате определяют сурьму в день проведения анализа. Для этого упаривают раствор, не допуская кипения, до начала выделения белого дыма серной кислоты. Ополаскивают стенки стакана водой и повторяют упаривание до начала выделения белого дыма серной кислоты еще два раза. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1.

2.3.4. *Для медно-никелевых сплавов*

Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 0,01 г металлического олова, 20 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После растворения навески стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой, добавляют 20 см³ воды, небольшое количество фильтробумажной массы и оставляют на 1—2 ч на теплой бане. Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, стакан и осадок промывают 10- 12 раз промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 10 -15 см³ концентрированной серной кислоты, 20—35 см³ концентрированной азотной кислоты и раствор упаривают до начала

выделения густого белого дыма серной кислоты. Если оставшийся раствор окрашен, добавляют еще 5—10 см³ азотной кислоты и повторяют упаривание до начала выделения густого белого дыма серной кислоты. Стакан охлаждают, стенки ополаскивают водой и упаривают раствор до получения влажных солей.

При массовой доле сурьмы в сплаве менее 0,001 % к остатку после охлаждения добавляют 7 см³ соляной кислоты (1:1) нагревают до растворения, раствор помещают в делительную воронку вместимостью 100—150 см³ и стенки стакана ополаскивают 3 см³ соляной кислоты (1:1) и далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1 при определении сурьмы в сплаве менее 0,001 %.

При массовой доле сурьмы в сплаве свыше 0,001 % остаток растворяют при нагревании в 30 см³ соляной кислоты (1:1), раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доливают до метки соляной кислотой (1:1). Аликвотную часть 10 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 100—150 см³. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1 при определении сурьмы свыше 0,001 %.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через весь ход анализа.

2.3.5. *Построение градуировочных графиков*

2.3.5.1. *Градуировочный график для определения сурьмы менее 0,001 %*

В делительные воронки вместимостью по 250—300 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В сурьмы, доливают соляной кислотой (1:1) до 25 см³, добавляют 1—2 капли раствора двухлористого олова и оставляют на 1 мин. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1 при определении сурьмы менее 0,001 %.

2.3.5.2. *Градуировочный график для определения сурьмы свыше 0,001 %*

В делительные воронки вместимостью по 100—150 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора В сурьмы, добавляют соляную кислоту (1:1) до 10 см³, 1—2 капли раствора двухлористого олова и оставляют на 1 мин. Далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1 при определении сурьмы свыше 0,001 %.

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m — масса сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 0,0005 до 0,001 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,001 » 0,005 »	0,0005	0,0007
» 0,005 » 0,010 »	0,001	0,001
» 0,010 » 0,025 »	0,002	0,003
» 0,025 » 0,050 »	0,004	0,006

2.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никеля, никелевых и медно-никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных полярографическим или атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ СУРЬМЫ ОТ 0,001 до 0,01 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании пятивалентной сурьмой в солянокислой среде гексахлористибата кристаллического фиолетового, экстракции его толуолом и измерении оптической плотности окрашенного экстракта после отделения сурьмы от основных компонентов сплавов соосаждением с двуокисью марганца.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1 и 1:100.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 7:3.

Смесь кислот для растворения: концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490, раствор 40 г/дм³.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435, раствор 100 г/дм³.

Олово двухлористое по НТД, свежеприготовленный раствор 100 г/дм³ в соляной кислоте (1:1).

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 100 г/дм³.

Карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691, насыщенный раствор: 100 г мочевины растворяют в 100 см³ горячей воды.

Кристаллический фиолетовый, водный раствор 2 г/дм³.

Толуол по ГОСТ 5789.

Натрий сернокислый по ГОСТ 4166, безводный.

Сурьма марки Су00 или Су0 по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы

Раствор А: 0,1 г сурьмы растворяют при нагревании в 50 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 175 см³ серной кислоты (1:1), охлаждают и доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г сурьмы.

Раствор Б: 10 см³ раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 70 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют до метки водой; готовят в день применения.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г сурьмы.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Для сплавов с массовой долей кремния менее 0,1 %, не содержащих хром и вольфрам*

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стенки стакана и часовое стекло или пластинку ополаскивают водой, добавляют воды до 100 см³, нейтрализуют аммиаком до появления мути, не исчезающей во время перемешивания (pH 3 по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и 1 см³ раствора марганцевокислого калия. Стакан накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и раствор нагревают почти до кипения. Добавляют 2 см³ раствора сернокислого марганца и кипятят 2 мин (при массовой доле марганца в сплаве более 2 % раствор сернокислого марганца не добавляют). Раствор оставляют на 1 ч при 30—40 °С. Выделившийся осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 4—5 раз горячей азотной кислотой (1:100). Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение, добавляют 10—15 см³ концентрированной серной кислоты, 20—25 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают до начала выделения густого

белого дыма серной кислоты. Если оставшийся раствор окрашен, добавляют 5—10 см³ концентрированной азотной кислоты и повторяют упаривание. После охлаждения стенки стакана ополаскивают водой и упаривают раствор до получения влажных солей.

При массовой доле сурьмы в сплаве менее 0,005 % к остатку после охлаждения добавляют 7 см³ соляной кислоты (7:3) и нагревают до растворения солей. Раствор помещают в делительную воронку вместимостью 100—150 см³, стакан ополаскивают 3 см³ соляной кислоты (7:3).

При массовой доле сурьмы в сплаве свыше 0,005 % к остатку после охлаждения добавляют 10 см³ соляной кислоты (7:3), нагревают до растворения солей и после охлаждения раствор помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до метки соляной кислотой (7:3). Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 100—150 см³, добавляют 1—2 капли раствора двухлористого олова до обесцвечивания раствора, перемешивают и оставляют на 1 мин. В делительную воронку добавляют 1 см³ раствора азотистокислого натрия, воронку закрывают пробкой, встряхивают 2 мин и воронку открывают. Через 2 мин добавляют 1 см³ раствора мочевины и перемешивают 30 с, после чего добавляют 70 см³ воды, 10 капель раствора кристаллического фиолетового, 25 см³ толуола и встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз нижний слой отбрасывают, а органический слой помещают в сухой стакан вместимостью 50 см³, содержащий 0,3—0,5 г безводного сернокислого натрия, или фильтруют через сухой бумажный фильтр и, спустя 10—15 мин, измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 2 см или на спектрофотометре при 610 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. Раствором сравнения служит экстракт контрольного опыта.

Примечание. Если анализ не будет закончен в течение дня, он может быть прерван после осаждения сурьмы с двуокисью марганца или после упаривания с серной кислотой.

3.3.2. *Для сплавов с массовой долей кремний более 0,1 %*

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), 1 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После охлаждения стенки чашки ополаскивают водой, добавляют 3 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают раствор до начала выделения белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и повторяют упаривание раствора до начала выделения белого дыма серной кислоты еще два раза.

После охлаждения растворяют соли при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1:1), переносят раствор в стакан вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 10 см³ и нейтрализуют аммиаком до появления мути, не исчезающей при перемешивании (pH 3 по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. *Для сплавов, содержащих хром*

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 30 35 см³ смеси кислот для растворения, накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После охлаждения часовое стекло или пластинку и стенки стакана ополаскивают водой и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1:1) и повторяют выпаривание еще два раза, добавляя каждый раз по 20 см³ азотной кислоты (1:1). Сухой остаток растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1:1), разбавляют водой до 100 см³ и нейтрализуют аммиаком до появления мути, не исчезающей при перемешивании (pH 3 по универсальной индикаторной бумаге). Добавляется 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.4. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 40—45 см³ смеси кислот для растворения, накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Стенки стакана и часовое стекло или пластинку ополаскивают водой, добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают до 10—12 см³. После охлаждения в раствор добавляют 30 см³ воды и выпавший осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают на двойной плотный фильтр. Стакан и осадок промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (1:1). Осадок с фильтром выбрасывают, а фильтрат нейтрализуют аммиаком до появления мути, не исчезающей при перемешивании (pH 3 по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.5. *Построение градуировочного графика*

В делительные воронки вместимостью 100—150 см³ вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора Б сурьмы, разбавляют до 10 см³ соляной кислотой (7:3). Добавляют 1—3 капли раствора двухлористого олова и оставляют на 1 мин. Добавляют 1 см³ раствора азотистокислого натрия и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1 при определении сурьмы в сплаве менее 0,005 %.

3.4. Обработка результатов

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

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

где m_1 - масса сурьмы, найденная по градуировочному графику, г;

m масса сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

3.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят, как указано в п. 2.4.3.

3.4.4. Экстракционно-фотометрический метод применяют в случае разногласий в оценке качества никелевых и медно-никелевых сплавов.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

4.1. Сущность метода

Метод основан на предварительном отделении сурьмы соосаждением с гидратированной двуокисью марганца с последующим полярографическим определением сурьмы на солянокислом фоне.

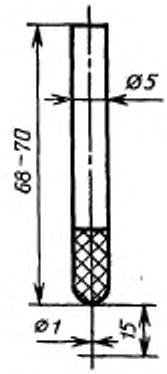
При массовой доле сурьмы менее 0,005 % определение проводят методом инверсионной вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом. При массовой доле сурьмы свыше 0,005 % определением проводят полярографическим методом с ртутным капающим электродом.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока ППТ-1 или осциллографический полярограф ПО-5122. Допускается применение полярографов других марок. Ячейка полярографическая, вместимостью 30—40 см^3, выполненная из стекла, с выносным электродом сравнения (насыщенный каломельный электрод) и с ртутным стационарным электродом или ртутным капающим электродом.

Электрод ртутный пленочный (см. чертеж): серебряную проволочку впаивают в стеклянную трубку, невпаянную часть проволочки полируют до блеска кусочком серебра и отполированный конец помещают в стаканчик с металлической ртутью на 1 мин. Амальгированный электрод вынимают из ртути и осторожно протирают кусочком чистой кальки или тефлона для равномерного распределения ртути по поверхности металла. Электрод тщательно промывают водой.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.



Ртуть марки Р0 по ГОСТ 4658, не содержащая влаги и очищенная от окисных пленок.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 3 моль/дм³ раствор.

Смесь кислот для растворения: концентрированная азотная и соляная кислоты в соотношении 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490, раствор 40 г/дм³.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435, раствор 100 г/дм³.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 10 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207, раствор 30 г/дм³.

Сурьма марки Су0 по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы

Раствор А: 0,1 г сурьмы растворяют в 50 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой (1:5) и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г сурьмы.

Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают: готовят непосредственно перед измерениями.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г сурьмы.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. *Для сплавов с массовой долей кремния менее 0,1 %, не содержащих хром и вольфрам*

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. Удаляют кипячением оксиды азота, раствор охлаждают, стенки стакана и часовое стекло или пластинку ополаскивают водой, разбавляют раствор водой до 100—120 см³ и добавляют раствор аммиака до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, 1 см³ раствора марганцевокислого калия, накрывают стакан часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и нагревают раствор почти до кипения. Добавляют 2 см³ раствора сернокислого марганца (при анализе сплавов, содержащих свыше 0,5 % марганца, раствор сернокислого марганца не добавляют), раствор кипятят 2 мин и оставляют на 1 ч.

Раствор фильтруют через фильтр средней плотности и многократно (10—12 раз) промывают горячим раствором азотной кислоты (1:100) до отрицательной реакции на медь (проба с раствором железистосинеродистого калия).

Фильтр с осадком переносят в стакан вместимостью 250—300 см³, прибавляют 15 см³ концентрированной серной кислоты, 25 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают до появления густого белого дыма серной кислоты.

В случае желтой окраски раствора после упаривания добавляют еще 10 см³ концентрированной азотной кислоты и повторяют упаривание. Операцию упаривания с азотной кислотой повторяют до исчезновения желтой окраски раствора. Раствор выпаривают до влажных солей. Соли растворяют при слабом нагревании в 20 см³ 3 моль/дм³ раствора соляной кислоты, добавляют 1 г сернокислого гидразина и кипятят 2 мин. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доливают до метки 3 моль/дм³ раствором соляной кислоты.

4.3.2. *Для сплавов с массовой долей кремния свыше 0,1* %

Навеску сплава массой 1 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 20 см³ азотной кислоты (1:1), 5 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. Охлаждают раствор, ополаскивают стенки чашки небольшим количеством воды, добавляют 3 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают раствор до появления густого белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки небольшим количеством воды и повторяют упаривание раствора до появления белого дыма серной кислоты.

Растворяют соли при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1:1), переносят раствор в стакан вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 100—120 см³ и далее анализ ведут, как указано в п. 4.3.1.

4.3.3. *Для сплавов, содержащих хром*

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, прибавляют 30—35 см³ смеси кислот для растворения, накрывают часовым стеклом, стеклянной или пластиковой пластинкой и растворяют при нагревании. После удаления окислов азота кипячением, охлаждают раствор, ополаскивают стекло или пластину и стенки стакана небольшим количеством воды и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1:1) и вновь выпаривают раствор досуха. Операцию выпаривания с 20 см³ азотной кислоты (1:1) проводят трижды, после чего сухой остаток растворяют в 20 см³ азотной кислоты (1:1), разбавляют водой до 100—120 см³ и далее ведут анализ, как указано в п. 4.3.1.

4.3.4. *Для сплавов, содержащих вольфрам*

Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, прибавляют 40—45 см³ смеси кислот для растворения и растворяют при нагревании. К полученному раствору добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают до 10—12 см³. Раствор разбавляют 30 см³ воды и фильтруют через двойной плотный фильтр. Стакан и осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей азотной кислотой (1:1). Остаток с фильтром выбрасывают. Раствор упаривают до 100—120 см³ и далее ведут анализ, как указано в п. 4.3.1.

Во всех случаях через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

4.3.5. *Полярографический метод*

Аликвотную часть раствора 20 см³ помещают в полярографическую ячейку с ртутным капающим электродом, деаэрируют раствор током азота в течение 3—4 мин, прекращают перемешивание и фиксируют катодную полярограмму от минус 0,1 до минус 0,5 В, регистрируя волну (пик) восстановления сурьмы около минус 0,25 В.

Чувствительность регистрирующего прибора выбирают таким образом, чтобы высота волны (пика) восстановления сурьмы была менее 10 мм. При работе с полярографом ПО-5122 полярограмму снимают в режиме «диф. 2» при скорости развертки 0,25 В/с.

4.3.6. *Метод инверсионной вольтамперометрии*

Аликвотную часть 10 см³ солянокислого раствора переносят в полярографическую ячейку со стационарным ртутным электродом, деаэрируют раствор током аргона 3—4 мин, устанавливают на полярографе напряжение минус 0,4 В и проводят электролиз в течение 1—5 мин при перемешивании раствора. По окончании электролиза прекращают перемешивание, дают раствору успокоиться и фиксируют анодную вольтамперограмму от минус 0,5 до

минус 0,05 В при линейно изменяющемся потенциале электрода, регистрируя пик электроокисления сурьмы около минус 0,2 В.

Чувствительность регистрирующего прибора и время электролиза выбирают таким образом, чтобы высота пика сурьмы была не менее 10 мм.

Электрод выдерживают при напряжении 0,05 В в течение 1 мин в непрерывном перемешиваемом растворе, после чего повторяют измерение.

При работе с электродом, прилагаемым к прибору ППТ-1, после каждого измерения получают новую каплю ртути.

4.3.7. *Определение сурьмы методом добавок.*

При полярографическом определении сурьмы 0,1—0,5 см³ стандартного раствора А добавляют в анализируемый раствор, перемешивают раствор 2—3 мин и полярографируют, как указано в п. 4.3.5.

При определении сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии 0,1—0,5 см³ стандартного раствора Б сурьмы добавляют в анализируемый раствор, перемешивают раствор 2—3 мин и проводят определение, как указано в п. 4.3.6.

Величину добавки выбирают таким образом, чтобы высота пика (волны) сурьмы увеличилась в 2—3 раза по сравнению с высотой волны (пика) сурьмы для анализируемого раствора.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(h_1 - h_x) \cdot C \cdot V \cdot 100}{(h_2 - h_1) \cdot m},$$

где h_1 — высота волны (пика) сурьмы для анализируемого раствора, мм;

h_x — высота волны (пика) сурьмы в контрольном опыте, мм;

C — концентрация стандартного раствора, г/см³;

V — объем добавки, см³;

h_2 — высота волны (пика) сурьмы после введения добавки, мм;

m — масса сплава, соответствующая аликвотной части, взятой на полярографирование, г.

4.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

4.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никеля, никелевых и медно-никелевых

сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок, или сопоставлением результатов, полученных экстракционно-фотометрическим или атомно-абсорбционным методами, в соответствии с ГОСТ 25086.

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ СУРЬМЫ ОТ 0,001 ДО 0,005 %)

5.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами сурьмы, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух после предварительного выделения сурьмы соосаждением ее с двуокисью марганца.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для сурьмы.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1, и раствор 1,5 моль/дм³.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, растворы 1,4 и 2,5 моль/дм³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1 моль/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец азотнокислый по НТД, раствор 20 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Сурьма по ГОСТ 1089 с массовой долей сурьмы не менее 99,9 %.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: 0,25 г сурьмы растворяют при нагревании в 10 см³ серной кислоты, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают до метки 2,5 моль/дм³ раствором серной кислоты.

1 см раствора А содержит 0,0005 г сурьмы.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки 2,5 моль/дм³ раствором серной кислоты.

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г сурьмы.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. *Для сплавов с массовой долей кремния до 0,05 %*

Навеску сплава массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1:1). Оксиды азота удаляют кипячением и раствор разбавляют водой до объема 50 см³. Добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца, раствор нейтрализуют аммиаком до появления осад-

ка гидроокиси меди, добавляют 18 см³ азотной кислоты (1:1) и воды до объема 90 см³. Раствор нагревают до кипения, добавляют 10 см³ раствора марганцевокислого калия и кипятят в течение 2 мин. Через 30 мин осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают стакан и осадок 4—5 раз горячим раствором 1,5 моль/дм³ азотной кислоты. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в стакан, в котором проводили осаждение, фильтр промывают 10 см³ горячего раствора серной кислоты (1:4), содержащего несколько капель перекиси водорода, а затем водой. Промытый фильтр отбрасывают, а раствор выпаривают до влажных солей. После охлаждения добавляют 8 см³ 1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, при массовой доле сурьмы до 0,02 % раствор переносят в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 10 см³; при массовой доле сурьмы свыше 0,02 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до метки 1 моль/дм³ раствора соляной кислоты.

Измеряют атомную абсорбцию сурьмы в пламени ацетилен-воздух при длине волны 217,6 или 231,1 нм параллельно с градуировочными растворами.

5.3.2. *Для сплавов с массовой долей кремния свыше 0,05 %*

Навеску сплава массой 2 г помещают в платиновую чашку и растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты (1:1) и 2 см³ фтористоводородной кислоты. После растворения добавляют 10 см³ серной кислоты (1:1) и раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Осадок охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, стенки чашки ополаскивают 20 см³, нагревают раствор, переносят в стакан вместимостью 250 см³, доливают водой до объема 50 см³, добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ проводят, как указано в п. 5.3.1.

5.3.3. *Построение градуировочного графика*

В семь из восьми стаканов вместимостью по 250 см³ помещают 0,4; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б. Во все стаканы добавляют воды до объема 50 см³, добавляют по 5 см³ раствора азотнокислого марганца и далее анализ проводят, как указано в п. 5.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

5.4. Обработка результатов

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

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

где C — концентрация сурьмы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем конечного раствора, см^3;

m — масса навески сплава, г.

5.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений d (показатель сходимости) и результатов двух анализов D (показатель воспроизводимости) не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

5.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или по отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) никеля, никелевых и медно-никелевых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сопоставлением результатов, полученных экстракционно-фотометрическим или полярографическим методами в соответствии с ГОСТ 25086.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В. Н. Федоров, Ю. М. Лейбов, Б. П. Краснов, А. Н. Боганова, Л. В. Морейская, И. А. Воробьева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 18.02.92 № 167**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 6689.15—80**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 8.315—91	2.4.3; 4.4.3; 5.4.3
ГОСТ 435—77	3.2; 4.2
ГОСТ 492—73	Вводная часть
ГОСТ 1089—82	2.2; 3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 3118—72	2.2; 3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 3760—79	3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 4166—76	2.2; 3.2
ГОСТ 4197—74	2.2; 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 4207—75	4.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 4658—73	4.2
ГОСТ 5789—73	2.2; 3.2
ГОСТ 5841—74	4.2
ГОСТ 6689.1—92	Разд. 1
ГОСТ 6691—77	2.2; 3.2
ГОСТ 9293—74	4.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 10929—76	5.2
ГОСТ 19241—80	Вводная часть
ГОСТ 20490—75	3.2; 4.2; 5.2
ГОСТ 22867—77	2.2
ГОСТ 25086—87	Разд. 1; 2.4.3; 4.4.3; 5.4.3

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Н. И. Гаврищук*

Сдано в наб. 29.06.92 Подп. в печ. 12.08.92 Усл. печ. л. 1,25. Усл. кр.-отт. 1,25. Уч. изд. л. 1,23. Тираж 671 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1524

gost.e-ecolog.ru