МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТАЛЛИЙ

МЕТОД ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ВИСМУТА, КАДМИЯ, ИНДИЯ, МЕДИ, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, СВИНЦА, СЕРЕБРА И ЦИНКА

Издание официальное

БЗ 6—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.873:543.42:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТАЛЛИЙ

Метод химико-спектрального определения алюминия, железа, висмута, кадмия, индия, меди, марганца, никеля, свинца, серебра и цинка

Thallium. Method of chemical and spectral determination of aluminium, iron, bismuth, cadmium, indium, manganese, nickel, lead, silver and zinc

ГОСТ 20997.4—81*

Взамен ГОСТ 20997.4—75

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 мая 1981 г. № 2589 срок введения установлен

с 01.07.82

Постановлением Госстандарта от 22.04.92 № 430 снято ограничение срока действия

Настоящий стандарт устанавливает химико-спектральный метод определения алюминия, железа, висмута, кадмия, индия, меди, марганца, никеля, свинца, серебра и цинка в таллии при массовой доле их в процентах:

алюминия от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$

железа от $8 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$

висмута от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

кадмия от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

индия от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

меди от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

марганца от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1\ 10^{-4}$

никеля от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

свинца от $8 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

серебра от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

цинка от $7 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

Метод основан на предварительном химическом концентрировании примесей отделением основного количества таллия экстракцией ββ′-дихлорэтиленовым эфиром (хлорексом) в виде бромида из 1 н. раствора бромистоводородной кислоты. Раствор, содержащий примеси, выпаривают на графитовом коллекторе, состоящем из порошка графитового с добавкой 4 % хлористого натрия в случае определения массовой доли алюминия, висмута, железа, кадмия, индия, меди, марганца, никеля, свинца, серебра и 0,1 % хлористого натрия в случае определения массовой доли цинка.

Спектральный анализ полученного концентрата примесей проводят по методу «трех эталонов» с испарением пробы из кратера угольного электрода в дуге постоянного тока силой 15 А.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 20997.0—81.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

** Издание (январь 2001 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в ноябре 1986 г., апреле 1992 г. (ИУС 2—87, 7—92)*

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 2001

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Спектрограф кварцевый средней дисперсии любого типа, позволяющий получить спектр от 220,0 до 400,0 нм, укомплектованный трехлинзовой системой освещения щели и трехступенчатым ослабителем.

Спектрограф дифракционный типа ДФС-8 (первый порядок), укомплектованный трехлинзовой системой освещения щели (решетка 600 штр./мм).

Источник постоянного тока на 250—300 В и 30—50 А.

Генератор дуговой, приспособленный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Микрофотометр любого типа, позволяющий измерять плотность почернения аналитических линий.

Спектропроектор типа ПС-18.

Весы торсионные типа ВТ или аналогичные с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

Лампа инфракрасная с лабораторным автотрансформатором типа РНО-250—2.

Боксы из органического стекла или аналогичные.

Ступка из органического стекла с пестиком.

Посуда кварцевая (чашки, стаканы, тигли, делительные воронки).

Угольные электроды марки особой чистоты диаметром 6 мм с размером кратера 4 × 3 и 4 × 4 мм.

Контрэлектроды угольные особой чистоты диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 2 мм.

Порошок графитовый особой чистоты по ГОСТ 23462—95.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72, перегнанная в кварцевом аппарате или очищенная на ионизационной колонке.

ββ′-дихлордиэтиловый эфир (хлорекс), очищенный следующим образом. В делительной воронке вместимостью 1000 см^3 хлорекс (700—800 см^3) трижды промывают 100 см^3 раствора с молярной концентрацией 3 моль/дм^3 соляной кислоты и дважды 130 см^3 воды. Встряхивают хлорекс с раствором кислоты и водой в течение 5 мин. После расслаивания жидкостей (20—30 мин) водную часть отбрасывают. Для более полного расслаивания после последней промывки, жидкости оставляют в воронке на ночь. Отмытый хлорекс дважды перегоняют в кварцевом аппарате (собирают фракцию, кипящую при 175—178°С). Используют глицериновую баню, покрытую слоем парафина.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор с молярной концентрацией 3 моль/дм^3.

Глицерин по ГОСТ 6259—75.

Парафин по ГОСТ 23683—89.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, дважды перегнанная в кварцевом аппарате, или кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062—77, дважды перегнанная, растворы с молярной концентрацией 8 и 1 моль/дм^3. Концентрацию бромистоводородной кислоты устанавливают титрованием раствором гидроокиси натрия.

Бром по ГОСТ 4109—79, перегнанный в кварцевом аппарате на водяной бане при температуре воды (60±5) °С. Собирают бром под водой в кварцевой колбочке.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328—77.

Натрий хлористый марки ОС.Ч.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Фотопластинки «спектрографические» типов II, I (или диапозитивные).

Висмут по ГОСТ 10928—90.

Кадмий по ГОСТ 1467—93.

Индий по ГОСТ 10297—94.

Марганец по ГОСТ 6008—90.

Медь по ГОСТ 859—78.

Никель по ГОСТ 849—97.

Серебро по ГОСТ 6836—80.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069—74.

Железо карбонильное радиотехническое — по ГОСТ 13610—79.

Свинец по ГОСТ 3778—98.

Цинк по ГОСТ 3640—94.

Растворы азотно- или солянокислые, содержащие по 2 мг висмута, кадмия, индия, марганца,

меди, никеля, серебра и по 10 мг алюминия, железа, свинца и цинка в 1 $см^3$. Для приготовления растворов используют металлы с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %.

Приготовление растворов приведено в приложении ГОСТ 20997.2—81.

Образцы сравнения.

Примечание. Допускается применение приборов с фотоэлектрической регистрацией спектра и других спектрографических приборов и установок, других материалов и реактивов при условии получения точностных характеристик не хуже установленных настоящим стандартом.

Раздел 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Основой для приготовления образцов сравнения служит графитовый порошок особой чистоты с добавлением 4 % хлористого натрия (при определении массовой доли цинка в графитовый порошок добавляют 0,1 % хлористого натрия). Чистоту приготовленной основы проверяют спектрографически при условиях анализа, описанных в разд. 4. Для приготовления головного образца с массовой долей висмута, кадмия, индия, марганца, меди, никеля, серебра по 0,02 % каждого и алюминия, железа, свинца и цинка по 0,1 % каждого в 5 г основы добавляют по 0,5 $см^3$ стандартных растворов элементов-примесей. При введении растворов следят за тем, чтобы раствор, пропитывающий основу, не доходил до стенок и дна чашки. Поэтому, по мере введения растворов примесей, основу подсушивают под лампой. После введения всех растворов полученный образец тщательно подсушивают и перемешивают в ступке из органического стекла в течение 30—40 мин. Затем методом последовательного разбавления головного и каждого вновь приготовленного образца основой получают серию рабочих образцов сравнения с массовой долей висмута, кадмия, индия, марганца, меди, никеля, серебра: $2 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$ % и с массовой долей алюминия, железа, свинца и цинка: $1 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ %. Образцы сравнения, приготовленные по указанной методике, должны быть аттестованы в соответствии с нормативной документацией, утвержденной в установленном порядке. Хранят образцы и основу в бюксах или банках с завинчивающимися крышками. Срок хранения 1 г.

Раздел 3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Химическое концентрирование примесей. Навеску таллия массой 1,000—1,500 г помещают в кварцевую чашку вместимостью 30—50 $см^3$, растворяют в 4—6 $см^3$ соответственно азотной кислоты и выпаривают под инфракрасной лампой при температуре около 90 °С до получения влажных солей. Затем дважды обрабатывают 2—3 $см^3$ раствора бромисто-водородной кислоты с молярной концентрацией 8 моль/$дм^3$ с добавлением 4—5 капель брома и выпаривают до получения влажных солей. Содержимое чашки растворяют в 8—10 $см^3$ 1 н. раствора бромисто-водородной кислоты, добавляя 5—6 капель брома до полного растворения осадка, и переносят раствор в кварцевую делительную воронку. Чашку обмывают 2 $см^3$ этой же кислоты. Добавляют в воронку 10—12 $см^3$ хлорекса (соотношение водной и органической фаз 1:1) и плавным покачиванием воронки экстрагируют в течение 3 мин. После расслоения органическую фазу сливают, в делительную воронку добавляют 1—2 капли брома, 10—12 $см^3$ хлорекса и повторяют экстракцию еще два раза. Водную фазу, после отделения органической, через горло сливают в кварцевую чашку вместимостью 30 $см^3$, выпаривают до половины объема под инфракрасной лампой, добавляют 50 мг графитового порошка, содержащего 4 % хлористого натрия, и выпаривают досуха при температуре около 90 °С (при определении цинка концентрат примесей выпаривают на 100 мг графитового порошка, содержащего 0,1 % хлористого натрия). Смывают сухой остаток со стенок чашки небольшим количеством воды (1,5—2,0 $см^3$) и вновь выпаривают досуха при температуре около 90 °С. Сухой остаток передают на спектральный анализ. Обогащение ведут из четырех параллельных навесок. Одновременно с подготовкой образцов через все стадии анализа проводят четыре контрольных опыта со всеми реактивами.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.2. Спектральный анализ концентрата примесей

4.2.1. *Условия спектрографирования при определении алюминия, висмута, железа, кадмия, индия, меди, марганца, никеля, свинца и серебра*

Навеску подготовленных концентратов и образцов сравнения массой по 20 мг помещают в кратер электрода (анода) глубиной 3 мм и диаметром 4 мм. Электроды предварительно обжигают в

дуге постоянного тока силой 10 А в течение 10 с. Спектры проб, образцов сравнения и контрольного опыта фотографируют при помощи кварцевого или дифракционного спектрографа с трехлинзовой системой освещения щели в дуге постоянного тока силой 15 А. Время экспозиции 20 с. Ширина щели спектрографа 0,015 мм. Перед щелью устанавливают трехступенчатый ослабитель.

В кассету заряжают две фотопластинки: для области спектра от 200,0 до 310,0 нм — типа II, для области спектра от 310,0 до 400,0 нм — типа I или диапозитивную.

4.2.2. *Условия спектрографирования при определении цинка*

Навеску подготовленных концентратов и образцов сравнения массой по 45 мг помещают в кратер угольного электрода (анода) глубиной и диаметром 4 мм. Электроды предварительно обжигают в дуге постоянного тока силой 10 А в течение 10 с. Спектры проб, образцов сравнения и контрольного опыта фотографируют при помощи дифракционного спектрографа типа ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели в дуге постоянного тока силой 15 А. Время экспозиции 8—10 с. Ширина щели спектрографа 0,020 мм.

Спектры каждого полученного концентрата фотографируют по два раза, образцов сравнения — по три раза на одной и той же фотопластинке.

4.2.1, 4.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. На спектрограммах с помощью микрофотометра измеряют почернения линий определяемых элементов и близлежащего фона. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$, где $\Delta S = S_{л+ф} - S_{ф}$, C — массовая доля определяемого элемента в градуировочных образцах в %.

Массовую долю примеси в таллии (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m(C - C_1)}{m_1},$$

где m — масса концентрата, мг;

C — средняя массовая доля примеси в концентрате анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, %;

C_1 — средняя массовая доля примеси в концентрате контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, %;

m_1 — масса навески пробы, мг.

Фотометрируют следующие аналитические линии (длины волн в нм):

алюминий — Al I 308,21;
висмут — Bi I 306,77;
железо — Fe I 302,06;
кадмий — Cd I 228,80;
индий — In I 325,61;
медь — Cu I 327,40;
марганец — Mn I 257,61;
никель — Ni I 300,24;
свинец — Pb I 283,31;
серебро — Ag I 328,07;
цинк — Zn I 334,50.

5.2. Расхождения результатов четырех параллельных определений (d), а также расхождения результатов двух анализов (D) не должны превышать значений, указанных в таблице ($P = 0,95$).

Наименование элемента	Массовая доля элемента, %	Расхождение четырех результатов параллельных определений, %	Расхождение результатов двух анализов, %
Алюминий	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Продолжение

Наименование элемента	Массовая доля элемента, %	Расхождение четырех результатов параллельных определений, %	Расхождение результатов двух анализов, %
Висмут, индий, никель	$3 \cdot 10^{-6}$ $6 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-6}$ $6 \cdot 10^{-6}$ $9 \cdot 10^{-6}$
Висмут, никель, индий	$4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$
Железо, свинец	$8 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $7 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$ $6 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$ $9 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$
Кадмий, медь	$2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$
Марганец	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$
Серебро	$1 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$ $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $4 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$
Цинк	$7 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$

Допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей рассчитывают методом линейной интерполяции.

5.1, 5.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 31.01.2001. Подписано в печать 19.02.2001. Усл. печ. л. 0,93.
Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 124 экз. С 276. Зак. 165.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru