МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КАДМИЙ

Методы определения сурьмы

Cadmium. Methods of antimony determination

ГОСТ 12072.6—79

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.12.80

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и полярографический методы определения сурьмы (при массовой доле сурьмы от 0,0005 % до 0,005 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 921—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности по ГОСТ 12072.0.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении сурьмы с гидроксидом циркония в аммиачной среде и фотометрическом ее определении с кристаллическим фиолетовым после экстракции трихлорэтиленом при длине волны 595 нм.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 9 моль/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 3, и раствор 2,5 моль/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 49.

Цирконий хлористый 8-водный по ТУ 6—09—3677, раствор 3 г/дм^3: навеску 0,3 г хлорокиси циркония растворяют в 10 см^3 раствора соляной кислоты 9 моль/дм^3, доливают до объема 100 см^3 водой и перемешивают.

Водорода перекись (пероксид) по ГОСТ 10929.

Церий сернокислый окисный по ТУ 6—09—1646, раствор 4 г/дм^3: навеску соли массой 0,4 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 воды, 1,5 см^3 серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456, раствор 10 г/дм^3.

Кристаллический фиолетовый по ТУ 6—09—4119, раствор 2 г/дм^3.

Трихлорэтилен.

Сурьма по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

gost.e-ecolog.ru

Раствор А: навеску тонко измельченной сурьмы массой 0,100 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, осторожно приливают 60 см³ воды, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 3, и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг сурьмы.

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отмеривают пипеткой 10 см³ раствора А, приливают 75 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг сурьмы.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску кадмия массой 1,000 г (при массовой доле сурьмы более 0,0025 %) или 0,500 г (при массовой доле сурьмы более 0,0025 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 2, нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота, приливают 10 см³ раствора хлористого циркония. Раствор разбавляют до объема 80—90 см³ водой, нагревают до 65—70 °С, нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроксида кадмия, дают избыток аммиака 5 см³ и оставляют на 30 мин на теплом месте. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают колбу и осадок на фильтре 5—6 раз горячим раствором аммиака, разбавленного 1 : 49. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в колбу, в которой проводилось осаждение, фильтр обрабатывают 10 см³ горячего раствора серной кислоты 2,5 моль/дм³ с добавлением 5—6 капель пероксида водорода, после чего выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Охлаждают, приливают 7,5 см³ соляной кислоты и перемешивают. Через 5 мин раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см³, промывают колбу 2,5 см³ воды и промывную жидкость присоединяют к раствору в делительной воронке. Добавляют 0,5 см³ раствора сернокислого церия, перемешивают и выдерживают 1 мин. Добавляют 1 см³ раствора солянокислого гидроксиламина, перемешивают, выдерживают 1 мин, приливают 19 см³ воды, перемешивают, приливают из бюретки 25 см³ трихлорэтилена, 1 см³ раствора кристаллического фиолетового и встряхивают воронку в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой переводят в сухую колбу вместимостью 25 см³. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют в соответствующей кювете при длине волны 595 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта. Содержание сурьмы устанавливают по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3.2. Для построения градуировочного графика в пять из шести делительных воронок вместимостью 100 см³ отмеривают соответственно микробюреткой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ стандартного раствора Б сурьмы (что соответствует 5; 10; 15; 20 и 25 мкг сурьмы), приливают в каждую из воронок до объема 10 см³ раствора соляной кислоты 9 моль/дм³, добавляют по 0,5 см³ раствора сернокислого церия и далее поступают, как указано в п. 2.3.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям сурьмы строят градуировочный график.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С РОДАМИНОМ Б

3.1. Сущность метода

Метод основан на экстракции ионов сурьмы (V) диизопропиловым эфиром из раствора соляной кислоты, отмывании мешающих ионов таллия (III) раствором сернистокислого натрия, образовании окрашенного комплекса родамина Б с гексахлорантимонатом (V) и измерении его светопоглощения при длине волны 550 нм.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы, разбавленные 1 : 3 и 2,5 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Натрий сернистокислый по ТУ 6—09—5313, раствор 0,5 г/дм³.

Эфир диизопропиловый по ТУ 6—09—3704.

Родамин Б, раствор 1 г/дм³: 0,500 г 3,6-бис-диэтиламинофлуорона (родамина Б) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в растворе соляной кислоты 1 моль/дм³, доводят до метки этим же раствором и перемешивают.

Церий (IV) сернокислый по ТУ 6—09—1646, раствор 0,5 моль/дм³: к 8,3 г сернокислого церия (IV) приливают 8 см³ серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, осторожно разбавляют водой до 100 см³ и снова охлаждают. Сернокислый раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Сурьма по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: навеску тонко измельченной сурьмы массой 0,100 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, осторожно приливают 60 см³ воды, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 3, и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг сурьмы.

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

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг сурьмы.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску кадмия массой 2,000 г растворяют в 20 см³ раствора азотной кислоты в конической колбе вместимостью 250 см³. Раствор упаривают досуха. Охлаждают. Приливают 5 см³ раствора серной кислоты и упаривают до появления ее паров. Остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки соляной кислотой и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть раствора 20 см³ (при массовой доле сурьмы от 0,0005 % до 0,001 %), 10 см³ (при массовой доле сурьмы от 0,001 % до 0,003 %) или 5 см³ (при массовой доле сурьмы св. 0,003 %) в делительную воронку вместимостью 150 см³, и при необходимости добавляют до 20 см³ соляную кислоту.

Приливают 2 см³ раствора сернокислого церия (IV), 10 см³ диизопропилового эфира и встряхивают 30 с. После экстракции приливают 20 см³ воды и снова встряхивают. После отстаивания водную фазу сливают и отбрасывают. Органическую фазу промывают смесью, состоящей из 5 см³ раствора соляной кислоты 1 моль/дм³ и 2 см³ раствора сернистокислого натрия. Полученную водную фазу сливают и отбрасывают. Органический слой еще раз промывают 5 см³ раствора соляной кислоты 1 моль/дм³ и 1 см³ раствора сульфата церия (IV). Промывной раствор отбрасывают. К органической фазе приливают 2 см³ раствора родамина Б и проводят экстракцию в течение 15 с. Водный слой отбрасывают. Органический слой переводят в сухую колбу вместимостью 25 см³ и в соответствующей кювете измеряют оптическую плотность окрашенного комплекса при длине волны 550 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Содержание сурьмы устанавливают по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3.2. Для построения градуировочного графика в шесть из семи конических колб вместимостью 100 см³ отмеривают микробюреткой 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 см³ стандартного раствора Б сурьмы (что соответствует 10, 15, 20, 25, 30 и 35 мкг сурьмы). Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Во все семь колб приливают по 20 см³ соляной кислоты и переносят растворы в мерные колбы вместимостью 50 см³. Объем доводят до метки соляной кислотой и перемешивают. Отбирают по 20 см³ из каждого раствора и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям элементов строят градуировочный график.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении сурьмы на диоксиде марганца из раствора азотной кислоты 1 моль/дм³ и ее полярографировании на кислом натриевохлоридном фоновом электролите при потенциале пика минус 0,18 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

4.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Полярограф осциллографический или переменного тока с принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1, и раствор 1 моль/дм³.
Кислота соляная по ГОСТ 3118.
Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 4.
Аммиак водный по ГОСТ 3760.
Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 6 г/дм³.
Гидразин солянокислый по ГОСТ 22159.
Натрий хлористый по ГОСТ 4233.
Сурьма по ГОСТ 1089.

Стандартный раствор сурьмы А: навеску тонко измельченной сурьмы массой 0,100 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, количественно переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки раствором серной кислоты, разбавленной 1 : 4, и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг/дм³ сурьмы.

Стандартный раствор сурьмы Б: отмеривают пипеткой 20 см³ стандартного раствора сурьмы А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 4, и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,02 мг сурьмы.

Градуировочные растворы сурьмы (способ сравнения): в семь конических колб вместимостью 100 см³ отмеривают соответственно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 и 1,4 см³ стандартного раствора сурьмы А, приливают в каждую из колб по 50 см³ фонового электролита, кипятят 1 мин, охлаждают, количественно переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки фоновым электролитом и перемешивают. Растворы соответственно содержат 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 и 1,4 мг сурьмы.

Градуировочные растворы сурьмы (способ добавки стандартного раствора): к двум навескам кадмия отмеривают микропипеткой стандартный раствор сурьмы Б согласно табл. 1, приливают по 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота. Далее поступают, как указано в п. 4.3.

Массовая концентрация сурьмы в анализируемом растворе, соответствующая введенной добавке стандартного раствора сурьмы, указана в табл. 1.

Фоновый электролит: в склянку вместимостью 2 дм³ помещают 200 г хлористого натрия, 40 г солянокислого гидразина, 400 см³ соляной кислоты, приливают воду до объема 2 дм³ и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля сурьмы в навеске кадмия, %	Масса навески, г	Количество добавленного стандартного раствора сурьмы Б		Объем мерной колбы, см³	Массовая концентрация сурьмы, мг/см³
		см³	мг		
До 0,001	2,000	0,5	0,01	50	0,2
Св. 0,001 » 0,003	2,000	1,0	0,02	50	0,4
» 0,001 » 0,003	2,000	2,0	0,04	50	0,8
» 0,003 » 0,006	1,000	2,5	0,05	50	1,0
» 0,003 » 0,006	1,000	3,5	0,07	50	1,4

Марганец азотнокислый по ТУ 6—09—4011, раствор 10 г/дм³.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.3. Проведение анализа

Навеску кадмия массой 2,000 г (при массовой доле сурьмы до 0,003 %) или 1,000 г (при массовой доле сурьмы св. 0,003 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Часовое стекло ополаскивают 4—5 см³ воды, приливают 125 см³ воды и нейтрализуют аммиаком до pH 3—3,5 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 3 см³ раствора азотнокислого марганца, нагревают до кипения, приливают по каплям 5 см³ раствора марганцовокислого калия, кипятят 5 мин и оставляют в теплом месте на 50—60 мин. При этом должен выпадать крупнозернистый осадок диоксида марганца. Осадок отфильтровывают на бумажный фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и колбу промывают 5—6 раз горячим раствором азотной кислоты 1 моль/дм³ и 2 раза горячей водой. Осадок смывают с развернутого фильтра (с помощью промывалки) 30—35 см³ горячего фонового электролита в колбу, в которой проводилось осаждение, накры-

вают колбу часовым стеклом, кипятят 1 мин, охлаждают, количество переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки фоновым электролитом и перемешивают. Часть раствора помещают в электролизер и проводят полярографирование сурьмы при потенциале пика минус 0,18В по отношению к насыщенному каломельному электроду. В аналогичных условиях проводят полярографирование градуировочных растворов сурьмы и соответствующих растворов контрольных опытов.

При расчете содержания сурьмы способом сравнения с градуировочными растворами из высоты волны анализируемой пробы вычитают высоту волны контрольного опыта.

При расчете содержания сурьмы способом добавки стандартного раствора из высоты волны анализируемой пробы с добавкой вычитают высоты воли анализируемой пробы и контрольного опыта.

4.2, 4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю сурьмы (X), %, при фотометрическом методе определения вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m \cdot 10000},$$

где m — масса навески, соответствующая отобранной аликвотной части, г,

m_1 — количество сурьмы, найденное в растворе анализируемой пробы по градуировочному графику, мкг.

5.2. Массовую долю сурьмы (X) в процентах при полярографическом методе определения вычисляют по формуле

$$X = \frac{H \cdot V \cdot C}{h \cdot m \cdot 10000},$$

где H — высота волны сурьмы анализируемого раствора пробы, мм;

V — объем мерной колбы, см^3;

C — массовая концентрация сурьмы в градуировочном растворе, мг/дм^3;

h — высота волны сурьмы градуировочного раствора, мм;

m — масса навески, г.

5.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Допускаемое расхождение параллельных определений, %	Допускаемое расхождение результатов анализа, %
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 » 0,0020 »	0,0004	0,0005
» 0,0020 » 0,0050 »	0,0006	0,0008

5.1—5.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27.08.79 № 3230**

3. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 921—78**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 12072.6—71**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1089—82	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 20490—75	4.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 22159—76	4.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 4.2	ТУ 6—09—1646—77	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4.2	ТУ 6—09—3677—74	2.2
ГОСТ 4233—77	4.2	ТУ 6—09—3704—74	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2	ТУ 6—09—4011—75	4.2
ГОСТ 5456—79	2.2	ТУ 6—09—4119—75	2.2
ГОСТ 10929—76	2.2	ТУ 6—09—5313—87	3.2
ГОСТ 12072.0—79	1.1		

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)**

7. **ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в августе 1984 г., июле 1990 г. (ИУС 12—84, 11—90)**

gost.e-ecolog.ru