ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ЦИНК

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

ГОСТ 19251.6—79

Издание официальное

БЗ 8—97

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.5 : 546.86.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ЦИНК

Методы определения сурьмы

ГОСТ 19251.6—79

Zinc.
Methods of antimony determination

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и полярографический методы определения сурьмы при ее массовой доле от 0,0005 до 0,025 %.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 19251.0.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении навески в азотной кислоте, отделении сурьмы от других элементов на диоксиде марганца и фотометрическом ее определении с кристаллическим фиолетовым после экстракции трихлорэтиленом при длине волны 595 нм.

Чувствительность метода — 5 мкг сурьмы в объеме 25 см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 2, 1 : 200 и раствор 5 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 7 : 3 и 1 : 3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4, и растворы 2,5 и 0,25 моль/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм^3.

Марганец азотнокислый, раствор 20 г/дм^3.

Церий (IV) сернокислый, раствор 4 г/дм^3 в растворе серной кислоты 0,25 моль/дм^3.

Гидроксиламина дигидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 10 г/дм^3.

Кристаллический фиолетовый, раствор 2 г/дм^3.

Трихлорэтилен.

Сурьма марки Су00 по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: навеску тонко измельченной сурьмы массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 150 см^3 серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, осторожно приливают 200 см^3 раствора соляной кислоты 1 : 3, охлаждают, количественно переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Издание официальное
★

Перепечатка воспрещена
© Издательство стандартов, 1979
© ИПК Издательство стандартов, 1998
Переиздание с Изменениями

1 см³ раствора А содержит 0,1 г сурьмы.

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отмеривают пипеткой 10 см³ раствора А, доливают 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).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску цинка массой 0,5000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 15 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 2, и растворяют при нагревании. После удаления оксидов азота раствор разбавляют до 50 см³ водой, нейтрализуют аммиаком до образования исчезающего при перемешивании осадка, добавляют 20 см³ раствора азотной кислоты 5 моль/дм³, доливают водой до 100 см³. Добавляют 5 см³ раствора азотнокислого марганца, нагревают до кипения, приливают 5 см³ раствора марганцовокислого калия и кипятят 2—3 мин. Через 30 мин осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз горячим раствором азотной кислоты 1 : 200. Осадок с развернутого фильтра смывают водой в ту же колбу, в которой проводилось осаждение.

Фильтр смывают 10 см³ горячей серной кислоты, разбавленной 1 : 4, в которую добавлено 5—6 капель пероксида водорода, и затем несколько раз горячей водой. Полученный раствор переливают в стакан вместимостью 100 см³, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, споласкивают стенки стакана 3—4 см³ воды и выпаривают до влажного остатка.

К охлажденному остатку добавляют соответствующее количество соляной кислоты (табл. 1) и оставляют до растворения осадка. При массовой доле сурьмы до 0,005 % переливают раствор в делительную воронку вместимостью 150 см³, добавляют 3 см³ воды, а при более высоком содержании сурьмы раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки, перемешивают и отбирают 5 или 10 см³ раствора в делительную воронку вместимостью 150 см³. При аликвотной части 5 см³ в делительную воронку добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты 7 : 3.

Таблица 1

Массовая доля сурьмы, %	Объем соляной кислоты, см³	Объем раствора после разбавления, см³	Объем раствора, отобранного для анализа, см³
От 0,0005 до 0,005	7	10	Весь
Св. 0,005 » 0,01	17,5	25	10
» 0,01 » 0,025	17,5	25	5

Ко всему раствору или его аликвотной части, находящейся в делительной воронке, добавляют 0,5 см³ раствора сернокислого церия, перемешивают, через 1 мин приливают 1 см³ раствора гидроксиламина дигидрохлорида и снова перемешивают. Через 1 мин приливают 19 см³ воды, 10 см³ трихлорэтилена, 1 см³ раствора кристаллического фиолетового и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения фаз органический слой переводят в сухую мерную колбу вместимостью 25 см³, а водный слой еще раз экстрагируют 10 см³ трихлорэтилена. Объединенные органические фазы разбавляют в мерной колбе до метки трихлорэтиленом и перемешивают.

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, 3).

2.3.2. Для построения градуировочного графика в пять из шести делительных воронок вместимостью 150 см³ соответственно отмеривают микробюреткой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ стандартного раствора Б (что соответствует 5, 10, 15, 20 и 25 мкг сурьмы), приливают в каждую из делительных воронок 7,5 см³ соляной кислоты и, при необходимости, доливают водой до объема 10 см³. Приливают по 0,5 см³ раствора сернокислого церия и далее поступают, как указано в п. 2.3.1.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержанием сурьмы строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю сурьмы (X), %, вычисляют по формуле

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

где m — масса сурьмы в растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_1 — масса навески, содержащаяся в отобранной части раствора, г.

2.4.2. Абсолютные значения разностей результатов двух параллельных определений (показатель сходимости) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости) с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля сурьмы, %	Допускаемое расхождение параллельных определений, %	Допускаемое расхождение результатов анализа, %
От 0,0005 до 0,0030 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,0030 » 0,010 »	0,0010	0,0015
» 0,010 » 0,025	0,003	0,004

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С РОДАМИНОМ Б

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

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и растворы 12 и 1 моль/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1 и раствор 0,25 моль/дм^3.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор 0,5 г/дм^3.

Эфир диизопропиловый.

Родамин Б, раствор 1 г/дм^3: 0,5 г 3,6-бис-диэтиламино-флуорона (родамина Б) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в растворе соляной кислоты 1 моль/дм^3, доводят до метки раствором соляной кислоты 1 моль/дм^3 и перемешивают.

Церий (IV) сернокислый, раствор 4 г/дм^3 в растворе серной кислоты 0,25 моль/дм^3: к 8,3 г сернокислого церия (IV) приливают 8 см^3 серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают. Осторожно разбавляют водой до 100 см^3 и снова охлаждают. Сернокислый раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Сурьма марки Су00 по ГОСТ 1089.

Стандартные растворы сурьмы.

Раствор А: 0,1000 г мелкораздробленной сурьмы помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют в 20 см^3 серной кислоты при температуре кипения, охлаждают и разбавляют раствором серной кислоты 1 : 1 до 50 см^3. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки раствором серной кислоты 1 : 1, перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг сурьмы.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки раствором серной кислоты 1 : 1 и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг сурьмы.

Раствор В: 10 см^3 раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки раствором серной кислоты 1 : 1 и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит 0,001 мг сурьмы.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Массу навески, отобранную в зависимости от массовой доли сурьмы (табл. 3), помещают в стакан вместимостью 250 мл и растворяют в указанном количестве раствора азотной кислоты.

Таблица 3

Массовая доля сурьмы, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, $см^3$	Объем аликвотной части раствора, $см^3$
От 0,0005 до 0,001	2,5000	15	20
Св. 0,001 » 0,003	1,0000	10	20
» 0,003 » 0,01	0,5000	5	10
» 0,01 » 0,025	0,5000	5	5

Раствор упаривают досуха. После охлаждения добавляют 5 $см^3$ серной кислоты и снова упаривают до появления паров серной кислоты. Остаток растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки соляной кислотой и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть раствора (табл. 3) в делительную воронку вместимостью 150 $см^3$ и при необходимости доводят объем до 20 $см^3$, применяя раствор соляной кислоты 12 моль/$дм^3$. К раствору добавляют 2 $см^3$ раствора сернокислого церия (IV) и 10 $см^3$ диизопропилового эфира и встряхивают в течение 30 с. После экстракции прибавляют 20 $см^3$ воды и снова встряхивают. После отстаивания сливают водную фазу и отбрасывают. Органическую фазу промывают смесью, состоящей из 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/$дм^3$ и 2 $см^3$ раствора сернистокислого натрия.

Полученную водную фазу сливают и отбрасывают. Органическую фазу еще раз промывают 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 12 моль/$дм^3$ и 1 $см^3$ раствора сульфата церия (IV). Промывной раствор отбрасывают. К органической фазе прибавляют 2 $см^3$ раствора родамина Б и проводят экстракцию в течение 15 с. Водную фазу отбрасывают. Переводят часть органической фазы в кювету и измеряют светопоглощение окрашенного комплекса сурьмы с родамином Б при длине волны 550 нм. В качестве раствора сравнения применяют одновременно приготовленный раствор контрольного опыта.

Содержание сурьмы устанавливают по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2.2. Для построения градуировочного графика в 10 из 11 стаканов вместимостью 250 $см^3$ отмеряют бюреткой 2,0; 5,0; 7,5 и 12,5 $см^3$ стандартного раствора В, а также 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует содержанию 2,0; 5,0; 7,5; 12,5; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 и 40,0 мкг сурьмы. Растворы упаривают до удаления серной кислоты. После охлаждения во все стаканы приливают по 10 $см^3$ соляной кислоты, растворяют соли и переводят растворы в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$. Растворы доводят до метки соляной кислотой и перемешивают. Отбирают по 20 $см^3$ из каждого раствора и далее поступают, как указано в п. 3.2.1.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям сурьмы строят градуировочный график.

Обработку результатов проводят по п. 2.4.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении навески в азотной кислоте, осаждении сурьмы на диоксиде марганца из раствора азотной кислоты 1 моль/$дм^3$ и полярографировании сурьмы на кислом натриевохлоридном фоновом электролите при потенциале минус 0,18 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Чувствительность метода определения сурьмы на осциллографическом полярографе 0,1 мг/$дм^3$, на переменно-токовом — 0,05 мг/$дм^3$.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф осциллографический или полярограф переменного тока.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 2 и раствор 5 моль/$дм^3$.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 5.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Марганец (II) азотнокислый.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 10 г/дм^3.

Гидразин дигидрохлорид по ГОСТ 22159.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Сурьма марки Су00 по ГОСТ 1089.

Стандартный раствор сурьмы: навеску тонко растертой сурьмы массой 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 20 см^3 серной кислоты, нагревают до растворения, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 5, и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,1 мг сурьмы.

Градуировочные растворы сурьмы: в семь мерных колб вместимостью 100 см^3 отмеривают соответственно 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см^3 стандартного раствора сурьмы, доливают до метки фоновым электролитом и перемешивают. Растворы содержат соответственно 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мг/дм^3 сурьмы.

Фоновый электролит: в сосуд вместимостью 2 дм^3 помещают 200 г хлористого натрия, 40 г дигидрохлорида гидразина, 500 см^3 соляной кислоты, приливают воду до объема 2 дм^3 и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

4.3. Проведение анализа

Навеску цинка массой 2,5000 г (при массовой доле сурьмы до 0,002 %), 1,0000 г (при массовой доле сурьмы от 0,002 до 0,005 %) и 0,5000 г (при массовой доле сурьмы более 0,005 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают в соответствии с взятой навеской 40, 20 или 15 см^3 азотной кислоты 1 : 2, нагревают до растворения пробы и удаления оксидов азота. Разбавляют до 50 см^3 водой, нейтрализуют аммиаком до образования исчезающего при перемешивании осадка, добавляют 20 см^3 раствора азотной кислоты 5 моль/дм^3 и доливают водой до 100 см^3 (метка на колбе). Добавляют 5 см^3 раствора азотнокислого марганца, нагревают до кипения, приливают 5 см^3 раствора марганцовокислого калия, кипятят 2—3 мин и оставляют на теплой плите на 30 мин для коагуляции осадка.

Осадок отфильтровывают на бумажный фильтр средней плотности. Осадок на фильтре и колбу 5—6 раз промывают горячей водой. Осадок с развернутого фильтра смывают 30—35 см^3 горячего фонового электролита в колбу, в которой проводилось осаждение, накрывают колбу часовым стеклом, кипятят 2 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки фоновым электролитом и перемешивают.

Часть раствора помещают в полярографическую ячейку и проводят полярографирование сурьмы при соответствующем диапазоне тока и потенциале полуволны минус 0,18 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю сурьмы (X_1), %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{H \cdot V \cdot C}{10000 \cdot h \cdot m},$$

где H — высота волны сурьмы в растворе, мм;

V — объем мерной колбы, см^3;

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

h — высота волны сурьмы в градуировочном растворе, мм;

m — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные значения разностей результатов двух параллельных определений (показатель сходимости) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости) с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

РАЗРАБОТЧИКИ

В.И. Лысенко, Л.И. Максай, Р.Д. Коган, В.А. Колесникова, Н.А. Романенко, Р.А. Пестова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09.08.79 № 3077**

3. **Изменение № 3 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 7 от 26.04.95)**

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Азербайджан	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Киргизстан	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Республика Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 19251.6—73**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 195—77	3.1	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.1, 4.2
ГОСТ 1089—82	2.2, 3.1, 4.2	ГОСТ 5456—79	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.1, 4.2	ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 4.2	ГОСТ 19251.0—79	1.1
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.1, 4.2	ГОСТ 20490—75	2.2, 4.2
ГОСТ 4233—77	4.2	ГОСТ 22159—76	4.2

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

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (январь 1998 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1984 г., апреле 1989 г., июне 1996 г. (ИУС 1—85, 7—89, 9—96)**

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *О.В. Ковш*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 12.02.98. Подписано в печать 02.03.98. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 152 экз. С209. Зак. 161.

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

gost.e-ecolog.ru