МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СУРЬМА

Химико-спектральный метод анализа

Antimony. Chemical-spectral method of analysis

ГОСТ 1367.11—83

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 химико-спектральный метод определения свинца, железа, цинка, висмута, никеля, меди, кадмия, магния, марганца и серебра в сурьме.

Химико-спектральный метод позволяет определять массовые доли примесей в сурьме, %:

свинца от $5 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$

железа от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$

цинка от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$

висмута от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$

никеля от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$

меди от $5 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$

кадмия от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

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

марганца от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$

серебра от $5 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$.

Метод основан на предварительном концентрировании примесей отгонкой сурьмы в виде бромидов, выпаривании остатка раствора на графитовом порошке и последующем спектральном анализе полученного концентрата.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный типа ДФС-8 с решеткой 600 штрихов на 1 мм или другой аналогичный прибор.

Спектрограф кварцевый средней дисперсии типа ИСП-30 или другой аналогичный прибор.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или другой аналогичный прибор.

Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение не менее 200 В и рассчитанный на ток не менее 20 А.

Генератор активизированной дуги типа ДГ-2, ДГ-1, ПС-39 для ионизации межэлектродного промежутка в момент включения дуги постоянного тока.

Станок для заточки графитовых электродов, с частотой вращения до 1420 об/мин.

Электроды графитовые диаметром 6 мм марок С-2 или ОСЧ-7—4 с диаметром кратера 4 мм и глубиной 8 мм.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в марте 1989 г. (ИУС 6—89).

gost.e-ecolog.ru

Контрэлектроды из графитовых стержней марки С-2 или ОСЧ-7—4 диаметром 6 мм, длиной 30—50 мм, один конец которых заточен на конус.

Порошок графитовый особой чистоты по ГОСТ 23463—79 или полученный из графитовых электродов марки ОСЧ-7—4.

Фотопластинки спектральные типа II чувствительностью 15 условных единиц по ГОСТ 10691.0—84 или фотопластинки аналогичного типа, обеспечивающие нормальное почернение аналитических линий и фона в спектре.

Фотопластинки УФШ-3 чувствительностью не менее 16 условных единиц по ГОСТ 10691.0—84 или фотопластинки аналогичного типа, обеспечивающие нормальное почернение аналитических линий и фона в спектре.

Проявитель по ГОСТ 10691.1—84.

Фиксаж: 300 г серноватистокислого натрия (ГОСТ 27068—86) и 20 г хлористого аммония (ГОСТ 3773—72) растворяют в 700 и 200 $см^3$ воды соответственно, сливают полученные растворы вместе и доводят водой до 1 $дм^3$.

Погрешность взвешивания фотореактивов 0,1 г.

Весы аналитические.

Лампа инфракрасная НКЗ-500 с регулятором напряжения типа РНО-250—0,5 по ТУ 16—87 или с регулятором аналогичного типа.

Боксы из органического стекла.

Ступки агатовые, яшмовые из органического стекла с пестиками из такого же материала.

Шпатели из органического стекла.

Баночки полиэтиленовые или пластмассовые с крышками вместимостью 50—100 $см^3$ для хранения образцов сравнения.

Стаканы кварцевые вместимостью 50 $см^3$.

Свинец по ГОСТ 22861—93 или окись свинца по ТУ 6—09—5382—88.

Железо металлическое, восстановленное водородом, по ГОСТ 9849—86 или окись железа по ТУ 6—09—5346—87.

Цинк по ГОСТ 3640—94 или окись цинка по ГОСТ 10262—73.

Висмут по ГОСТ 10928—90 или окись висмута по ГОСТ 10216—75.

Никель по ГОСТ 849—97 или окись никеля по ГОСТ 4331—78.

Медь по ГОСТ 859—2001 или окись меди по ГОСТ 16539—79.

Кадмий по ГОСТ 22860—93 или окись кадмия по ГОСТ 11120—75.

Магний по ГОСТ 804—93 или окись магния по ГОСТ 4526—75.

Марганец по ГОСТ 6008—90 марки Мр0 или Мр00 или перекись марганца по ГОСТ 4470—79.

Серебро по ГОСТ 6836—2002 или серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:5.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

Водорода перекись по ГОСТ 177—88.

Бром по ГОСТ 4109—79 неперегнанный и дважды перегнанный в кварцевом аппарате.

Вода бидистиллированная; готовят перегонкой дистиллированной воды в кварцевом перегонном аппарате.

Стандартные растворы.

Раствор висмута, свинца, марганца; навеску висмута, свинца, марганца массой по 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 20 $см^3$ азотной кислоты (1:1), нагревают. После растворения приливают 20—30 $см^3$ воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора содержит 1 мг висмута, 1 мг свинца, 1 мг марганца.

Раствор кадмия, меди, никеля; навеску кадмия, меди, никеля массой по 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 10—15 $см^3$ смеси концентрированных кислот соляной и азотной (3:1) и выпаривают почти досуха. Остаток смачивают соляной кислотой и снова выпаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют еще дважды. Затем содержимое стакана смачивают соляной кислотой, приливают 20—30 $см^3$ воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора содержит 1 мг кадмия, 1 мг меди, 1 мг никеля.

Раствор магния, цинка, железа; магний сначала промывают соляной кислотой (1:5) (для удаления с поверхности окиси магния). Затем промывают 2—3 раза водой и высушивают при 100—105 °С.

Навеску магния, цинка массой по 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают по 10—15 см^3 соляной кислоты (1:1) и слабо нагревают до растворения.

Навеску железа массой 0,1 г также помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют при нагревании и постоянном помешивании в 10 см^3 концентрированной соляной кислоты с добавлением перекиси водорода.

После растворения в оба стакана приливают по 20 см^3 воды, нагревают, охлаждают и содержимое стаканов переводят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 1 мг магния, 1 мг цинка и 1 мг железа.

Раствор серебра: навеску серебра массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты (1:1), нагревают. После растворения прибавляют 20—30 см^3 воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 1 мг серебра.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

3.1.1. Основной образец сравнения (ООС) содержит по 0,1 % каждой из определяемых примесей.

В кварцевую чашку помещают 9,000 г графитового порошка, приливают 10 см^3 стандартного раствора висмута, свинца, марганца концентрации 1 мг/см^3, 10 см^3 стандартного раствора кадмия, меди, никеля концентрации 1 мг/см^3 и 10 см^3 стандартного раствора магния, цинка, железа концентрации 1 мг/см^3. Смесь высушивают под инфракрасной лампой и тщательно перемешивают. Добавляют 10 см^3 стандартного раствора серебра концентрации 1 мг/см^3 и снова высушивают под инфракрасной лампой. Перемешивают с этиловым спиртом сначала в кварцевой чашке, а затем в ступке из органического стекла в течение 60 мин. Снова высушивают и перемешивают в течение 20 мин.

Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

ООС можно также готовить, вводя определяемые примеси в виде окислов или нитратов.

В этом случае в агатовую или яшмовую ступку помещают 9865,2 г графитового порошка, добавляют 10,8 мг окиси свинца, 14,3 мг окиси железа, 12,5 мг окиси цинка, 11,1 мг окиси висмута, 14,1 мг окиси никеля, 12,5 мг окиси меди, 11,4 мг окиси кадмия, 16,6 мг окиси магния, 15,8 мг перекиси марганца, 15,7 мг азотнокислого серебра и растирают с этиловым спиртом в течение 60 мин, высушивают под инфракрасной лампой и снова растирают в течение 20 мин.

Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

3.1.2. Образцы ОС1—ОС10 готовят последовательным разбавлением ООС, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах ОС1—ОС10 и вводимые в смесь навески графитового порошка и разбавляемого образца, смешиваемые для получения последующего образца сравнения, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение торца	Массовая доля определяемых примесей, %	Масса навесок, г	
		графитового порошка	разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОС1	$1 \cdot 10^{-2}$	1,800	0,200 (ООС)
ОС2	$3 \cdot 10^{-3}$	1,400	0,600 (ОС1)
ОС3	$1 \cdot 10^{-3}$	1,200	0,600 (ОС2)
ОС4	$3 \cdot 10^{-4}$	1,400	0,600 (ОС3)
ОС5	$1 \cdot 10^{-4}$	1,200	0,600 (ОС4)
ОС6	$3 \cdot 10^{-5}$	1,400	0,600 (ОС5)
ОС7	$1 \cdot 10^{-5}$	1,200	0,600 (ОС6)
ОС8	$3 \cdot 10^{-6}$	1,400	0,600 (ОС7)
ОС9	$1 \cdot 10^{-6}$	1,200	0,600 (ОС8)
ОС10	$3 \cdot 10^{-7}$	1,400	0,600 (ОС9)

Приведенные в табл. 1 навески графитового порошка и разбавляемого образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают с этиловым спиртом (ОС5—ОС10 с этиловым спиртом, дважды перегнанным в кварцевом приборе) в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

Образцы сравнения хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Концентрирование примесей

1,0 г тонкорастертой сурьмы помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 см^3 и приливают 3 см^3 соляной кислоты. Затем осторожно (реакция идет бурно) при непрерывном перемешивании и охлаждении приливают по каплям 2 см^3 брома. Для охлаждения стакан с пробой помещают в сосуд с холодной водой. По окончании бурной реакции стакан покрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до полного растворения металла. Затем часовое стекло снимают, обмывают 0,5—1 см^3 бидистиллированной водой. Полученный раствор упаривают до объема 1 см^3, добавляют 50 мг графитового порошка и выпаривают раствор досуха. Для более полного удаления сурьмы остаток смачивают 1 см^3 соляной кислоты, омывая ею стенки стакана, добавляют 1 см^3 брома и снова упаривают досуха. Затем стакан помещают в более горячее место (температура плиты 300 °С — 350 °С) и нагревают до прекращения выделения белых паров треххлористой сурьмы. Анализируемую пробу охлаждают. Полученный сухой остаток представляет собой концентрат примесей, подвергаемый спектральному анализу.

Из каждой анализируемой пробы сурьмы берут шесть навесок и получают шесть концентратов для определения цинка и кадмия. Операцию повторяют и получают шесть концентратов для определения свинца, железа, висмута, никеля, меди, магния, марганца и серебра.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольные опыты (по три для каждой фотопластинки) на загрязнение реактивов.

4.2. Спектральный анализ концентратов

К каждому концентрату, полученному от анализируемой пробы и контрольного опыта, и к 50 мг каждого из образцов сравнения ОС1—ОС10 добавляют по 2 мг хлористого натрия и перемешивают. Каждую смесь помещают в канал графитового электрода диаметром 4 мм и глубиной 8 мм. Электрод с пробой (или с образцом сравнения) служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом является графитовый электрод, заточенный на конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Определение свинца, железа, висмута, никеля, меди, магния, марганца и серебра проводят на спектрографе ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, работающем в первом порядке. Применяют трехлинзовую осветительную систему. Промежуточная диафрагма 5 мм. Шкалу длин волн устанавливают на 280 нм. Ширина щели спектрографа 20 мкм. Время экспозиции 45 с. Дуговой промежуток 3 мм. Спектры концентратов, полученных от анализируемой пробы и контрольных опытов, и спектра каждого из образцов сравнения ОС1—ОС10 фотографируют на двух фотопластинках, получая на каждой фотопластинке по три спектра каждого из названных выше концентратов и образцов сравнения.

Определение цинка и кадмия проводят на спектрографе ИСП-30 при ширине щели спектрографа 15 мкм. Освещение щели производят трехлинзовым конденсором (первый конденсор $f = 75$ мм неахроматизированный), промежуточная диафрагма круглая. Для фотографирования используют пластинки УФШ, область спектра 210—240 нм. Время экспозиции 45 с, дуговой промежуток 3 мм.

Спектры концентратов, полученных от анализируемой пробы и контрольных опытов, и спектры каждого из образцов сравнения ОС1—ОС10 фотографируют на двух фотопластинках, получая на каждой фотопластинке по три спектра каждого из названных выше концентратов и образцов сравнения.

Фотопластинки проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде и сушат.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме на полученных фотопластинках фотометрируют почернение анализируемой линии определяемой примеси $S_л$ (табл. 2) и близлежащего фона и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_л - S_{ср}$.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм
Свинец	283,30
Железо	248,32 или 302,10
Цинк	213,85
Висмут	306,77
Никель	300,24
Медь	327,29
Кадмий	228,80
Магний	277,98
Марганец	279,48
Серебро	328,06

5.2. От полученных значений ΔS переходят к соответствующим значениям логарифмов относительной интенсивности $\lg \frac{I_л}{I_ф}$, используя данные, приведенные в приложении ГОСТ 13637.1—93.

5.3. По значениям $\lg c$ и $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ для образцов сравнения строят градуировочные графики в координатах $\lg c$ и $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ для каждой примеси.

5.4. По градуировочным графикам и значениям соответствующих $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ определяют для каждой спектрограммы на фотопластинке массовую долю примеси (C_1) в концентрате без учета контрольных опытов и без учета степени концентрирования, и $C_к$ — массовую долю примеси в концентрате контрольного опыта.

5.5. Вычисляют $C_{к,\,ср}$ — среднеарифметическое из результатов трех определений $C_к$ на каждой фотопластинке.

5.6. Разность наибольшего и наименьшего результатов шести параллельных определений, полученных на двух фотопластинках при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения $d_{сх}$, вычисленного по формуле

$$d_{сх} = 1{,}28\bar{c},$$

где $\bar{c}$ — среднее арифметическое из шести результатов параллельных определений, полученных на двух фотопластинках.

Разность двух результатов анализа одной и той же пробы при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения, вычисленного по формуле

$$d_в = 1{,}02\bar{c}_1,$$

где $\bar{c}_1$ — среднее арифметическое двух результатов анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ГОСТ 1089—82	Сурьма. Технические условия	3
ГОСТ 22306—77	Металлы высокой и особой чистоты. Общие требования к методам анализа	9
ГОСТ 24231—80	Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа	12
ГОСТ 25086—87	Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа	17
ГОСТ 1367.0—83	Сурьма. Общие требования к методам анализа	21
ГОСТ 1367.1—83	Сурьма. Спектральный метод определения примесей без предварительного обогащения	24
ГОСТ 1367.2—83	Сурьма. Методы определения железа	29
ГОСТ 1367.3—83	Сурьма. Метод определения золота	32
ГОСТ 1367.4—83	Сурьма. Методы определения мышьяка	35
ГОСТ 1367.5—83	Сурьма. Методы определения свинца	40
ГОСТ 1367.6—83	Сурьма. Методы определения никеля	45
ГОСТ 1367.7—83	Сурьма. Методы определения серы	49
ГОСТ 1367.8—83	Сурьма. Методы определения селена	54
ГОСТ 1367.9—83	Сурьма. Метод определения теллура	57
ГОСТ 1367.10—83	Сурьма. Метод определения натрия	60
ГОСТ 1367.11—83	Сурьма. Химико-спектральный метод анализа	62

СУРЬМА

Технические условия
Методы анализа

БЗ 10—2001

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 24.09.2002. Подписано в печать 31.10.2002. Формат 60 × 84 $^{1}/_{8}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл.печ.л. 7,90. Уч.-изд.л. 7,00.
Тираж 300 экз. Зак. 1700. Изд. № 2952/2. С 8015.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Калужская типография стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.
ПЛР № 040138

gost.e-ecolog.ru