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 см^3, приливают 20 см^3 серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, осторожно приливают 60 см^3 воды, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 3, и перемешивают.

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

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отмеривают пипеткой 10 см^3 раствора А, приливают 75 см^3 соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 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 см^3, приливают 15 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 : 2, нагревают до растворения навески и удаления оксидов азота, приливают 10 см^3 раствора хлористого циркония. Раствор разбавляют до объема 80—90 см^3 водой, нагревают до 65—70 °С, нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроксида кадмия, дают избыток аммиака 5 см^3 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 см^3 горячего раствора серной кислоты 2,5 моль/дм^3 с добавлением 5—6 капель пероксида водорода, после чего выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Охлаждают, приливают 7,5 см^3 соляной кислоты и перемешивают. Через 5 мин раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, промывают колбу 2,5 см^3 воды и промывную жидкость присоединяют к раствору в делительной воронке. Добавляют 0,5 см^3 раствора сернокислого церия, перемешивают и выдерживают 1 мин. Добавляют 1 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина, перемешивают, выдерживают 1 мин, приливают 19 см^3 воды, перемешивают, приливают из бюретки 25 см^3 трихлорэтилена, 1 см^3 раствора кристаллического фиолетового и встряхивают воронку в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой переводят в сухую колбу вместимостью 25 см^3. 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 см^3 отмеривают соответственно микробюреткой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см^3 стандартного раствора Б сурьмы (что соответствует 5; 10; 15; 20 и 25 мкг сурьмы), приливают в каждую из воронок до объема 10 см^3 раствора соляной кислоты 9 моль/дм^3, добавляют по 0,5 см^3 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/дм^3.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Натрий сернистокислый по ТУ 6—09—5313, раствор 0,5 г/дм^3.

Эфир диизопропиловый по ТУ 6—09—3704.

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

Церий (IV) сернокислый по ТУ 6—09—1646, раствор 0,5 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 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 см^3, приливают 20 см^3 серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, осторожно приливают 60 см^3 воды, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 3, и 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 2,5 моль/дм^3 и перемешивают.

1 см^3 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 см^3 раствора азотной кислоты в конической колбе вместимостью 250 см^3. Раствор упаривают досуха. Охлаждают. Приливают 5 см^3 раствора серной кислоты и упаривают до появления ее паров. Остаток растворяют в 10 см^3 соляной кислоты. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки соляной кислотой и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть раствора 20 см^3 (при массовой доле сурьмы от 0,0005 % до 0,001 %), 10 см^3 (при массовой доле сурьмы от 0,001 % до 0,003 %) или 5 см^3 (при массовой доле сурьмы св. 0,003 %) в делительную воронку вместимостью 150 см^3, и при необходимости добавляют до 20 см^3 соляную кислоту.

Приливают 2 см^3 раствора сернокислого церия (IV), 10 см^3 диизопропилового эфира и встряхивают 30 с. После экстракции приливают 20 см^3 воды и снова встряхивают. После отстаивания водную фазу сливают 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. Органический слой еще раз промывают 5 см^3 раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3 и 1 см^3 раствора сульфата церия (IV). Промывной раствор отбрасывают. К органической фазе приливают 2 см^3 раствора родамина Б и проводят экстракцию в течение 15 с. Водный слой отбрасывают. Органический слой переводят в сухую колбу вместимостью 25 см^3 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 см^3 отмеривают микробюреткой 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 см^3 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 см^3 соляной кислоты и переносят растворы в мерные колбы вместимостью 50 см^3. Объем доводят до метки соляной кислотой и перемешивают. Отбирают по 20 см^3 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/дм^3 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

Полягрограф осциллографический или переменного тока с принадлежностями.

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

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/дм^3.

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 см^3, приливают 20 см^3 серной кислоты, нагревают до полного растворения навески, охлаждают, количественно переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки раствором серной кислоты, разбавленной 1 : 4, и перемешивают.

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

Стандартный раствор сурьмы Б: отмеривают пипеткой 20 см^3 стандартного раствора сурьмы А в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 4, и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,02 мг сурьмы.

Градуировочные растворы сурьмы (способ сравнения): в семь конических колб вместимостью 100 см^3 отмеривают соответственно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 и 1,4 см^3 стандартного раствора сурьмы А, приливают в каждую из колб по 50 см^3 фонового электролита, кипятят 1 мин, охлаждают, количественно переводят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, 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 см^3 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 дм^3 помещают 200 г хлористого натрия, 40 г солянокислого гидразина, 400 см^3 соляной кислоты, приливают воду до объема 2 дм^3 и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля сурьмы в навеске кадмия, %	Масса навески, г	Количество добавленного стандартного раствора сурьмы Б		Объем мерной колбы, см^3	Массовая концентрация сурьмы, мг/см^3
		см^3	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/дм^3.

(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 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Часовое стекло ополаскивают 4—5 см^3 воды, приливают 125 см^3 воды и нейтрализуют аммиаком до pH 3—3,5 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 3 см^3 раствора азотнокислого марганца, нагревают до кипения, приливают по каплям 5 см^3 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/дм^3 и 2 раза горячей водой. Осадок смывают с развернутого фильтра (с помощью промывалки) 30—35 см^3 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 волн 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