

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР**СУРЬМА****Химико-спектральный метод анализа****ГОСТ****1367.11—83**

Antimony. Chemical—spectral method of analysis

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6013 срок действия установлен

с 01.01.85**до 01.01.90****Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

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.

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

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 23462—79 или полученный из графитовых электродов марки ОСЧ-7—4.

Фотопластинки спектральные типа II чувствительностью 15 условных единиц по ГОСТ 2817—50 или фотопластинки аналогичного типа, обеспечивающие нормальное пачернение аналитических линий и фона в спектре.

Фотопластинки УФШ-3 чувствительностью не менее 16 условных единиц по ГОСТ 2817—50 или фотопластинки аналогичного типа, обеспечивающие нормальное пачернение аналитических линий и фона в спектре.

Проявитель по ГОСТ 10691.1—73.

Фиксаж: 300 г серноватистокислого натрия (СТ СЭВ 223—75) и 20 г хлористого аммония (ГОСТ 3773—72) растворяют в 700 и 200 см³ воды соответственно, сливают полученные растворы вместе и доводят водой до 1 дм³.

Погрешность взвешивания фотопрепарата 0,1 г.

Весы аналитические.

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

Боксы из органического стекла.

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

Шпатели из органического стекла.

Баночки полиэтиленовые или пластмассовые с крышками вместимостью 50—100 см³ для хранения образцов сравнения.

Стаканы кварцевые вместимостью 50 см³.

Свинец по ГОСТ 22861—77 или окись свинца по ГОСТ 9199—77.

Железо металлическое, восстановленное водородом, по ГОСТ 9849—74 или окись железа по ГОСТ 4173—77.

Цинк по ГОСТ 3640—79 или окись цинка по ГОСТ 10262—73.
Висмут по ГОСТ 10928—75 или окись висмута по ГОСТ 10216—75.

Никель по ГОСТ 849—70 или окись никеля по ГОСТ 4331—78.

Медь по ГОСТ 859—78 или окись меди по ГОСТ 16539—79.

Кадмий по ГОСТ 22860—77 или окись кадмия по ГОСТ 11120—75.

Магний по ГОСТ 804—72 или окись магния по ГОСТ 4526—75.

Марганец по ГОСТ 6008—75 марки Mp0 или Mp00 или перекись марганца по ГОСТ 4470—79.

Серебро по ГОСТ 6836—80 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—78 и разбавленная 1:1.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—72.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77.

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 см³, приливают 20 см³ азотной кислоты (1:1), нагревают. После растворения приливают 20—30 см³ воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ 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 см³, приливают 10—15 см³ 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 см³ воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ 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 см³, приливают по 10—15 см³ соляной кислоты (1:1) и слабо нагревают до растворения.

Навеску железа массой 0,1 г также помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании и постоянном помешивании в 10 см³ концентрированной соляной кислоты с добавлением перекиси водорода.

После растворения в оба стакана приливают по 20 см³ воды, нагревают, охлаждают и содержимое стаканов переводят в одну мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ 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 см³, приливают 20 см³ азотной кислоты (1:1), нагревают. После растворения прибавляют 20—30 см³ воды, кипятят, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг серебра.

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 см³ стандартного раствора висмута, свинца, марганца концентрации 1 мг/см³, 10 см³ стандартного раствора кадмия, меди, никеля концентрации 1 мг/см³ и 10 см³ стандартного раствора магния, цинка, железа концентрации 1 мг/см³. Смесь высушивают под инфракрасной лампой и тщательно перемешивают. Добавляют 10 см³ стандартного раствора серебра концентрации 1 мг/см³ 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 OC1—OC10 готовят последовательным разбавлением OOC, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах OC1—OC10 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)
OC1	1·10 ⁻²	1,800	0,200 (OOC)
OC2	3·10 ⁻³	1,400	0,600 (OC1)
OC3	1·10 ⁻³	1,200	0,600 (OC2)
OC4	3·10 ⁻⁴	1,400	0,600 (OC3)
OC5	1·10 ⁻⁴	1,200	0,600 (OC4)
OC6	3·10 ⁻⁵	1,400	0,600 (OC5)
OC7	1·10 ⁻⁵	1,200	0,600 (OC6)
OC8	3·10 ⁻⁶	1,400	0,600 (OC7)
OC9	1·10 ⁻⁶	1,200	0,600 (OC8)
OC10	3·10 ⁻⁷	1,400	0,600 (OC9)

Приведенные в табл. 1 навески графитового порошка и разбавляемого образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают с этиловым спиртом (OC5—OC10 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 см³ и приливают 3 см³ соляной кислоты. Затем осторожно (реакция идет бурно) при непрерывном перемешивании и охлаждении приливают по каплям 2 см³ 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 см³ бидистиллированной водой. Полученный раствор упаривают до объема 1 см³, добавляют 50 мг графитового порошка и выпаривают раствор до суха. Для более полного удаления сурьмы остаток смачивают 1 см³ соляной кислоты, омывая ее стенки стакана, добавляют 1 см³ брома и снова упаривают досуха. Затем стакан помещают в более горячее место (температура плиты 300°C — 350°C) 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 реагентов.

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 об-

разцов 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 не ахроматизированный), промежуточная диафрагма круглая. Для фотографирования используют пластиинки 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, фискируют, промывают в проточной воде и сушат.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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 $\lg \frac{I_{\text{л}}}{I_{\Phi}}$, используя данные, приведенные в приложении ГОСТ 13637.1—77.

5.3. По значениям $\lg c$ и $\lg \frac{I_{\text{л}}}{I_{\Phi}}$ для образцов сравнения строят

градуировочные графики в координатах $\lg c$ и $\lg \frac{I_L}{I_\Phi}$ для каждой примеси.

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

5.5. Вычисляют $C_{k, \text{ср}}$ — среднеарифметическое из результатов трех определений C_k на каждой фотопластинке.

5.6. Массовую долю примеси C в процентах, рассчитанную по данным фотометрирования одной спектрограммы на фотопластинке (результат одного определения) вычисляют по формуле

$$C = \frac{m_1}{m_2} \cdot (C_1 - C_{k, \text{ср}}),$$

где m_1 — масса навески графитового порошка коллектора, равная 0,050 г;

m_2 — масса навески сурьмы, г;
 C_1 и $C_{k, \text{ср}}$ — массовые доли примеси, определяемые по пп. 5.4 и 5.5.

Результат анализа \bar{C} определяют как среднеарифметическое результатов шести единичных определений, полученных на двух фотопластинках.

Абсолютные допускаемые расхождения d_n в процентах наибольшего и наименьшего из шести параллельных определений, полученных на двух фотопластинках с доверительной вероятностью $P=0,95$, не должны превышать вычисленных по формуле.

$$d_n = 1,2 \cdot \bar{C},$$

где \bar{C} — результат анализа, %.

**Изменение № 1 ГОСТ 1367.11—83 Сурьма. Химико-спектральный метод анализа
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
СССР по стандартам от 23.03.89 № 624**

Дата введения 01.01.90

**Раздел 2. Шестой абзац дополнить словами: «с частотой вращения до
1420 об/мин»;**

(Продолжение см. с. 88)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.11—83)

шестнадцатый абзац после обозначения РНО-250—0,5 дополнить словами:
«по ГОСТ 13874—83»;

заменить слова и ссылки: «агатовые или яшмовые» на «агатовые, яшмовые»,
ГОСТ 23462—79 на ГОСТ 23463—79, ГОСТ 10691.1—73 на ГОСТ 10691.1—84,
ГОСТ 4173—77 на ТУ 6—09—5346—87, ГОСТ 6008—75 на ГОСТ 6008—82,

(Продолжение см. с. 89)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.11—83)

ГОСТ 9849—74 на ГОСТ 9849—86, ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84, ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87, СТ СЭВ 223—75 на ГОСТ 27068—86.

Пункт 5.6. Последний абзац изложить в новой редакции: «Разность наибольшего и наименьшего результатов шести параллельных определений, полученных на двух фотопластинках при доверительной вероятности $P=0,95$, не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения $d_{\text{сх}}$, вычисленного по формуле

$$d_{\text{сх}} = 1,28 \bar{c},$$

(Продолжение см. с. 90)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.11—83)

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

$$d_{\text{в}} = 1,02 \bar{c}_1,$$

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

(ИУС № 6 1989 г.)

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. И. Тушева*
Корректор *Н. Н. Филиппова*

Сдано в наб. 20.01.84 Подп. в печ. 23.04.84 4,5 усл. п. л. 4,75 усл. кр.-отт. 4,09 уч.-изд. л.
Тираж 10000 Цена 20 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 27

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 1367.0—83	Сурьма. Общие требования к методам анализа	1
ГОСТ 1367.1—83	Сурьма. Спектральный метод определения примесей без предварительного обогащения	5
ГОСТ 1367.2—83	Сурьма. Методы определения железа	13
ГОСТ 1367.3—83	Сурьма. Метод определения золота	18
ГОСТ 1367.4—83	Сурьма. Методы определения мышьяка	22
ГОСТ 1367.5—83	Сурьма. Методы определения свинца	29
ГОСТ 1367.6—83	Сурьма. Методы определения никеля	37
ГОСТ 1367.7—83	Сурьма. Методы определения серы	43
ГОСТ 1367.8—83	Сурьма. Метод определения селена	51
ГОСТ 1367.9—83	Сурьма. Метод определения теллура.	55
ГОСТ 1367.10—83	Сурьма. Метод определения натрия	59
ГОСТ 1367.11—83	Сурьма. Химико-спектральный метод анализа	63

Величина	Единица		
	Наименование	Обозначение	
		международное	русское
ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ			
Длина	метр	m	м
Масса	килограмм	kg	кг
Время	секунда	s	с
Сила электрического тока	ампер	A	А
Термодинамическая темпера- тура	kelvin	K	К
Количество вещества	моль	mol	моль
Сила света	кандела	cd	кд
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ			
Плоский угол	радиан	rad	рад
Телесный угол	стерадиан	sr	ср
ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ, ИМЕЮЩИЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ НАИМЕНОВАНИЯ			
Величина	Единица		
	Наименова- ние	Обозначение	
		междуна- родное	русское
Частота	герц	Hz	Гц
Сила	ньютон	N	Н
Давление	паскаль	Pa	Па
Энергия	дюйуль	J	Дж
Мощность	ватт	W	Вт
Количество электричества	кулон	C	Кл
Электрическое напряжение	вольт	V	В
Электрическая емкость	фарад	F	Ф
Электрическое сопротивление	ом	Ω	Ом
Электрическая проводимость	сименс	S	См
Поток магнитной индукции	вебер	Wb	Вб
Магнитная индукция	tesла	T	Тл
Индуктивность	генири	H	Гн
Световой поток	люмен	lm	лм
Освещенность	люкс	lx	лк
Активность радионуклида	беккерель	Bq	Бк
Поглощенная доза ионизирующего излучения	грэй	Gy	Гр
Эквивалентная доза излучения	зиверт	Sv	Зв
			Выражение через основные и до- полнительные единицы СИ
			с^{-1}
			$\text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
			$\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3}$
			$\text{с} \cdot \text{А}$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}$
			$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^4 \cdot \text{А}^2$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-2}$
			$\text{м}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^3 \cdot \text{А}^2$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$
			$\text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-1}$
			$\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{А}^{-2}$
			$\text{кд} \cdot \text{ср}$
			$\text{м}^{-2} \cdot \text{кд} \cdot \text{ср}$
			с^{-1}
			$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$
			$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$