М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СУРЬМА

Спектральный метод определения примесей без предварительного обогащения

Antimony. Spectral method for the determination of impurities without preliminary concentration

ГОСТ 1367.1—83

Взамен ГОСТ 1367.1—76

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6012 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 эмиссионный спектральный метод определения свинца, мышьяка, железа, олова, кремния, цинка, висмута, золота, никеля, меди, кадмия, магния, марганца и серебра без предварительного обогащения в сурьме.

Метод основан на зависимости интенсивности спектральной линии свинца, мышьяка, железа, олова, кремния, цинка, висмута, золота, никеля, меди, кадмия, магния, марганца и серебра от содержания этих элементов в сурьме при возбуждении этих элементов в дуге постоянного или переменного тока.

Эмиссионный спектральный метод без предварительного обогащения позволяет определять массовые доли примесей в сурьме, %:

свинца от $1 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$
мышьяка от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-1}$
железа от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$
олова от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}$
кремния от $3 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$
цинка от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$
висмута от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$
золота от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$
никеля от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$
меди от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$
кадмия от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$
магния от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$
марганца от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$
серебра от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

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

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 или для работы с переменным током, рассчитанный в последнем случае на ток до 20 А.

Лампа инфракрасная НКЗ-500 по ТУ 16—87 ИФМР.675000.006 ТУ с регулятором напряжения РНО-250—0,5 или с регулятором аналогичного типа.

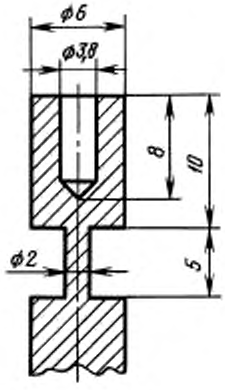
Станок для заточки графитовых электродов с частотой вращения до 1420 об/мин.

Электроды графитовые диаметра 6 мм марок С-2 или ОСЧ-7—4 простой формы с кратером диаметра 4 мм и глубиной 8 мм и с кратером диаметра 4 мм и глубиной 4 мм.

Электроды в форме «рюмки» из графита марок С-2 или ОСЧ-7—4 (черт. 1).

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

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



Черт. 1

Фотопластинки спектральные типа ЭС чувствительностью не менее 10 условных единиц по ГОСТ 10691.6—88 или типа II чувствительностью не менее 15 условных единиц по ГОСТ 10691.6—88 или фотопластинки аналогичного типа, обеспечивающие нормальное почернение аналитических линий и фона в спектре.

Фотопластинки спектральные типа III чувствительностью не менее 8 условных единиц по ГОСТ 10691.6—88 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.

Точность взвешивания фотореактивов 0,1 г.

Весы аналитические.

Бюксы из органического стекла.

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

Шпатели из органического стекла.

Воронки из органического стекла для насыпки проб в кратер электрода (черт. 2).

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

Свинца окись по ТУ 6—09—5382—88.

Мышьяковистый ангидрид по ГОСТ 1973—77.

Железа окись по ТУ 6—09—5346—87.

Олова двуокись по ГОСТ 22516—77.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

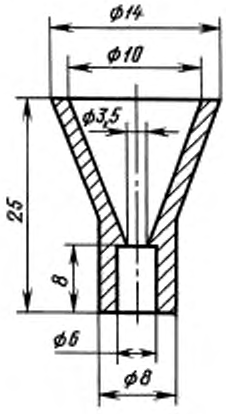
Цинка окись по ГОСТ 10262—73.

Висмута окись по ГОСТ 10216—75.

Золото металлическое по ГОСТ 6835—2002.

Никеля окись по ГОСТ 4331—78.

Меди окись по ГОСТ 16539—79.



Черт. 2.

Кадмия окись по ГОСТ 11120—75.
Магния окись по ГОСТ 4526—75.
Марганца (IV) окись по ГОСТ 4470—79.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75.
Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

Основа образцов сравнения: сурьма марок Су00000 или Су0000П, проверенная на отсутствие в их спектрах линий определяемых элементов: мышьяка, олова, кремния, золота — по ГОСТ 1367.1—83, свинца, железа, цинка, висмута, никеля, меди, кадмия, магния, марганца и серебра — по ГОСТ 1367.2—83.

Стандартный раствор золота: 200 мг металлического золота растворяют в 30 см³ царской водки (1 часть азотной кислоты и 3 части соляной кислоты) при умеренном нагревании до полного растворения золота.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

1 см³ раствора содержит 2 мг золота.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

Основной образец сравнения (ООС) готовят введением в сурьму марки Су00000 или Су0000П, выбранную согласно разд. 2, анализируемых примесей в виде окислов или солей.

Готовят основной образец сравнения (ООС), содержащий по 1 % массовой доли свинца, мышьяка, железа, олова, кремния, цинка, висмута, золота, никеля, меди, кадмия, магния, марганца и серебра: в агатовую или яшмовую ступку помещают 807,9 мг сурьмы марки Су00000 или Су0000П в виде порошка размером частиц не более 0,074 мм и сначала добавляют каплями 5 см³ стандартного раствора золота (10 мг) при постоянном подсушивании под инфракрасной лампой. Затем в смесь добавляют 10,8 мг окиси свинца, 13,2 мг мышьяковистого ангидрида, 14,3 мг окиси железа, 12,7 мг двуокиси олова, 21,4 мг двуокиси кремния, 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 до получения однородной смеси.

Образцы сравнения ОС1 и ОС13 готовят последовательным разбавлением ООС, и каждого последующего образца сурьмой марок Су00000 или Су0000П, выбранной согласно разд. 2.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах ОС1—ОС13 и вводимые в смесь навески сурьмы и разбавляемого образца, смешиваемые для получения последующего образца, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля определяемых примесей, %	Масса навесок, г	
		Сурьмы марок Су00000 или Су0000П	Разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОС1	$3\cdot10^{-1}$	1,400	0,600 (ООС)
ОС2	$1\cdot10^{-1}$	2,000	1,000 (ОС1)
ОС3	$3\cdot10^{-2}$	2,800	1,200 (ОС2)
ОС4	$1\cdot10^{-2}$	2,400	1,200 (ОС3)
ОС5	$3\cdot10^{-3}$	2,800	1,200 (ОС4)
ОС6	$1\cdot10^{-3}$	2,400	1,200 (ОС5)
ОС7	$3\cdot10^{-4}$	2,800	1,200 (ОС6)
ОС8	$1\cdot10^{-4}$	2,400	1,200 (ОС7)
ОС9	$3\cdot10^{-5}$	2,800	1,200 (ОС8)
ОС10	$1\cdot10^{-5}$	2,400	1,200 (ОС9)
ОС11	$3\cdot10^{-6}$	2,800	1,200 (ОС10)
ОС12	$1\cdot10^{-6}$	2,400	1,200 (ОС11)
ОС13	$3\cdot10^{-7}$	2,800	1,200 (ОС12)

Указанные в табл. 1 навески сурьмы и разбавляемого образца помещают в агатовую или яшмовую ступку, тщательно перетирают с этиловым спиртом (ОС8—ОС13 с этиловым спиртом, дважды перегнанным в кварцевом приборе) в течение 20 мин и высушивают под инфракрасной

лампой. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в бюксе из органического стекла.

Образцы сравнения хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

3.2. Подготовка проб и образцов сравнения к анализу

Анализируемые пробы (по две навески от каждой пробы сурьмы марок Су00000, Су0000П, Су0000) и образцы сравнения перед анализом смешивают в ступке из органического стекла с графитовым порошком при анализе сурьмы марок Су00000, Су0000П и Су0000 в соотношении 10:1 по массе (2000 мг анализируемой пробы и 200 мг графитового порошка); во всех остальных случаях в соотношении 4:1 по массе (2000 мг пробы и 500 мг графитового порошка) и насыпают через воронку из органического стекла в кратеры электродов, предварительно обожженных вместе с графитовыми контрэлектродами в дуге переменного тока силой 15 А в течение 15 с.

Насыпку уплотняют постукиванием нерабочего конца электрода по дну бокса и досыпают анализируемую пробу до полного заполнения кратера.

Для анализа сурьмы марок Су00000, Су0000П и Су0000 применяют шесть электродов в форме рюмки. Для анализа сурьмы марок Су000, Су00, Су0, Су1 и Су2 применяют шесть электродов простой формы с диаметром кратера 4 мм и глубиной 4 мм.

Для определения массовой доли цинка, мышьяка и кадмия во всех марках сурьмы применяют шесть электродов простой формы с диаметром кратера 4 мм и глубиной 8 мм.

При анализе сурьмы марок Су00, Су0, Су1 и Су2 растертый образец сурьмы смешивают с сурьмой марки Су00000 в необходимом соотношении.

Степень разбавления (т. е. коэффициент разбавления, равный соотношению масс разбавленной и неразбавленной аналитической пробы) подбирают таким образом, чтобы логарифм содержания определяемой примеси ($\lg C$) в разбавленной анализируемой пробе сурьмы находился на прямолинейном участке градуировочного графика, построенного по образцам сравнения для этой примеси (см. п. 5.1).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Фотографирование спектров

4.1.1. Для определения массовой доли свинца, железа, олова, кремния, висмута, золота, никеля, меди, марганца, магния и серебра спектры образцов сравнения и анализируемых проб фотографируют на спектрографе ДФС-8 на пластинку типа ЭС или типа II через трехступенчатый ослабитель при ширине щели спектрографа 0,025 мм.

Щель спектрографа освещают трехлинзовым конденсором, высота выреза промежуточной диафрагмы, по изображению на которой фиксируется в процессе горения дуги межэлектродный промежуток, 5 мм.

Рабочая область спектра 330,0—225,0 нм.

Испарение пробы и возбуждение спектра производят в дуге постоянного тока силой 15 А, продолжительность экспозиции 1,5 мин; нижний электрод с пробой служит анодом.

На одну фотопластинку снимают по три спектра от одной навески пробы и каждого образца сравнения. На вторую фотопластинку снимают по три спектра от другой навески пробы и каждого образца сравнения.

Фотопластинку проявляют в течение времени, указанного на этикетке, фиксируют, промывают 20 мин в проточной воде, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

4.1.2. Для определения содержания цинка, мышьяка и кадмия спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют на спектрографе типа ИСП-28 через трехступенчатый ослабитель при ширине щели спектрографа 0,015 мм. Освещение щели производят трехлинзовым конденсором (первый конденсор $f = 75$ мм не ахроматизированный) промежуточная диафрагма круглая.

Для фотографирования используют пластинки типа Ш, область спектра 210—240 нм.

Испарение анализируемой пробы и возбуждение спектра производят в дуге постоянного тока силой 15 А, время экспозиции 45 с, дуговой промежуток 2,5 мм.

На одной пластинке снимают по три спектра от одной навески пробы и каждого образца сравнения. Пластинку обрабатывают, как указано в п. 4.1.1.

На вторую фотопластинку снимают по три спектра от другой навески пробы и каждого образца сравнения.

4.1.1, 4.1.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Фотометрирование спектрограмм и обработка результатов анализа

В каждой спектрограмме фотометрируют почернение аналитической линии определяемого элемента $S_л$ и близлежащего фона справа и слева от аналитической линии, указанной в табл. 2.

Среднее из двух измерений фона принимают за истинное почернение $S_ф$.

Вычисляют разность $\Delta S = S_л - S_ф$.

От полученного значения ΔS переходят к соответствующему логарифму относительной интенсивности $\lg \frac{I_л}{I_ф}$, используя данные, приведенные в приложении ГОСТ 13637.1—93.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм	Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм
Свинец	283,31	Золото	267,59
Мышьяк	234,98	Никель	305,08
Железо	302,05	Медь	327,39
Олово	234,00	Кадмий	228,80
Кремний	250,69	Магний	279,55
Цинк	213,86	Марганец	279,48
Висмут	306,77	Серебро	328,07

Для каждой из полученных фотопластинок по значениям $\lg c$ и $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ образцов сравнения строят для каждой примеси в образцах сравнения градуировочный график в координатах $\lg \frac{I_л}{I_ф}$ и $\lg c$.

По найденным на каждой из спектрограмм значениям ΔS и соответствующим им $\lg \frac{I_л}{I_ф}$, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание примеси (одно определение).

Результат анализа определяют как среднеарифметический из результатов шести определений, полученных на двух пластинках.

При анализе сурьмы марок Су000, Су00, Су0, Су1 и Су2 пользуются градуировочным графиком, построенным в координатах логарифм концентраций определяемой примеси и почернений ее линии.

В зависимости от содержания определяемой примеси фотометрируют соответствующую аналитическую линию в спектре разбавленной или неразбавленной пробы. Почернение выбранной линии не должно быть менее 0,3 и более 1,8.

При разбавлении массовую долю определяемой примеси в пробе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = C \cdot K,$$

где C — массовая доля примеси в разбавленной пробе, %;

K — коэффициент разбавления.

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 $d_{сх} = 0,9\bar{c}$, 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 $d_в = 0,8\bar{c}_1$, где $\bar{c}_1$ — среднее арифметическое двух результатов анализа.

(Измененная редакция, Изм. № 1).