

---

**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****Методы определения серы**

Antimony. Methods for the determination of sulphur

**ГОСТ  
1367.7—83****Взамен  
ГОСТ 1367.7—76**

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 полярографический метод определения серы от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  % и объемный метод определения серы от 0,005 до 0,2 % в сурьме.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

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

**2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД**

Метод основан на извлечении и восстановлении серы из металлической сурьмы смесью йодистоводородной и соляной кислот с гипофосфитом натрия с последующей отгонкой сероводорода в токе инертного газа. Содержание сульфид-иона определяют полярографически на переменноточковом полярографе.

**2.1. Аппаратура, реактивы и растворы**

Полярограф типа ПУ-1 с ртутным капаящим электродом или любой другой полярограф переменного тока.

Электролизер с выносным анодом. В анодное отделение залита ртуть. Анодное отделение ежедневно заполняют насыщенным раствором хлористого калия.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100, 200 см<sup>3</sup>.Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 2 дм<sup>3</sup>.

Холодильники стеклянные лабораторные по ГОСТ 23932—90.

Пипетки с делениями по НТД вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919—83.

Ртуть металлическая по ГОСТ 4658—73, марки РО.

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

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, ос. ч., насыщенный раствор.

Кислота соляная, ос. ч., по ГОСТ 14261—77 и 6 моль/дм<sup>3</sup> раствор.Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствор (фиксанал).

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота йодистоводородная по ГОСТ 4200—77.

Натрий фосфорноватистоокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200—76.

---

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

## С. 2 ГОСТ 1367.7—83

Смесь восстановительная: в колбу вместимостью 2 дм<sup>3</sup>, снабженную обратным холодильником, помещают 150 г гипофосфита натрия, приливают 300 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, 500 см<sup>3</sup> йодистоводородной кислоты, 200 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, перемешивают и кипятят в токе азота 7—8 ч для очистки от серы. После охлаждения раствор сливают с солей и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, 2 моль/дм<sup>3</sup> и раствор с массовой долей 25 %. 2 моль/дм<sup>3</sup> раствор гидроокиси калия готовят в свежеекипяченном бидистилляте за 2—3 дня перед употреблением.

Пирогаллол по ТУ 6—09—5319—86, раствор с массовой долей 25 % в растворе с массовой долей 25 % гидроокиси калия.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74. Перед поступлением в аппарат для отгонки азот очищают, пропуская его через две склянки Дрекселя с раствором пирогаллола с массовой долей 25 % в растворе с массовой долей 25 % гидроокиси калия.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053—77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

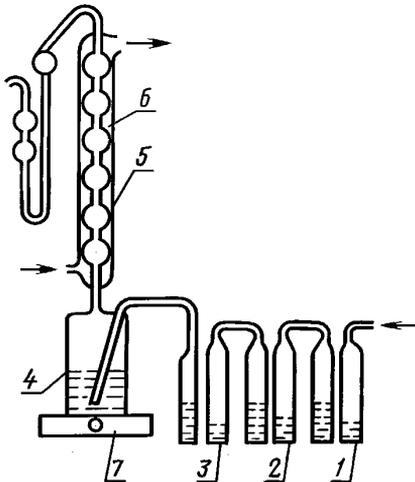
Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652—73: 500 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, приливают 700 см<sup>3</sup> воды и, размешивая, приливают аммиак до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через плотный фильтр, приливают 6 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты до нейтрализации раствора (по бумаге конго) и избыток 100 см<sup>3</sup>. Отфильтровывают раствор через воронку Бюхнера. Осадок промывают 10 раз бидистиллятом и сушат на воздухе.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, 2 моль/дм<sup>3</sup> раствор готовят в свежеекипяченном бидистилляте в день применения.

Фон полярографический: к 80 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, содержащем 10 г трилона Б в 100 см<sup>3</sup> раствора, приливают 20 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксиламина гидрохлорида и 150 см<sup>3</sup> свежеекипяченного бидистиллята. Растворы смешивают в день применения.

Стандартные растворы серы

Раствор А сульфатной серы: 6,25 см<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты, приготовленной из фиксанала, приливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают.



1, 2 — барботеры, наполненные 25 %-ным раствором пирогаллола в 25 %-ном растворе гидроокиси калия; 3 — барботер с бидистиллятом; 4 — колба реакционная вместимостью 200 см<sup>3</sup>, соединенная с холодильником с помощью шлифа; 5 — холодильник длиной 25 см; 6 — приемник вместимостью 20 см<sup>3</sup>; 7 — электроплитка. Барботеры и приемник соединены хлорвиниловыми трубками

Черт. 1

1 см<sup>3</sup> раствора А сульфатной серы содержит 0,1 мг серы.

Раствор Б сульфатной серы: 1 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают; готовят в день применения.

1 см<sup>3</sup> раствора Б сульфатной серы содержит 1 мкг серы.

Раствор А сульфидной серы: 0,15 г высушенного фильтровальной бумагой сульфида натрия, содержащего 20 мг серы, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> полярографического фона, доливают бидистиллятом до метки и перемешивают; готовят в день применения.

1 см<sup>3</sup> раствора А сульфидной серы содержит 0,2 мг серы.

Раствор Б сульфидной серы: 1 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают полярографическим фоном до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см<sup>3</sup> раствора Б сульфидной серы содержит 1 мкг серы.

Установка для определения серы (черт. 1).

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

### 2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Перед проведением анализа поверхность сурьмы очищают от внешних загрязнений. Для этого сурьму с размером зерен более 2 мм марок Су00000, Су00000, Су00000П, Су000 обрабатывают в полиэтиленовом стакане смесью азот-

ной, фтористоводородной, уксусной кислот, взятых в соотношении 25:15:25, в течение 30 с. Фильтруют через воронку Бюхнера и промывают большим количеством воды, а затем бидистиллятом. Пробу высушивают на воздухе и измельчают в яшмовой или агатовой ступке в порошок размером частиц не более 0,074 мм в день проведения анализа.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.2.2. Приступая к анализу, промывают холодильник установки бидистиллятом, так как при нахождении прибора в нерабочем состоянии на внутренней поверхности трубки холодильника возможно окисление йодистоводородной кислоты кислородом воздуха, что может привести к занижению результатов анализа.

2.2.3. Правильность работы установки проверяют отгонкой стандартного раствора сульфатной серы. Для этого в реакционную колбу 4 наливают 150 см<sup>3</sup> восстановительной смеси, включают электроплитку 7, мощность которой регулируют таким образом, чтобы раствор в колбе закипал за 5—7 мин и через установку пропускают азот со скоростью 15—25 пузырьков за 10 с. Не подсоединяя приемник, восстановительную смесь кипятят в течение 1 ч для дополнительной очистки от серы. Затем в приемник 6 наливают поглотитель, состоящий из 10 см<sup>3</sup> полярографического фона, и, присоединив приемник к холодильнику, снова кипятят восстановительную смесь в течение 30 мин. Раствор из приемника переводят в электролизер и снимают полярограмму раствора контрольного опыта. Величина контрольного опыта не должна превышать 0,05 мкг серы. В противном случае отгонку серы из смеси повторяют.

Затем восстановительную смесь охлаждают и подключают к холодильнику приемник с поглотительным раствором. В реакционную колбу вводят 2 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б сульфатной серы, что соответствует 2 мкг серы, включают электроплитку 7 и отгоняют серу в течение 30 мин. Параллельно снимают на полярографе без отгонки полярограмму поглотительного раствора, содержащего 2 мкг сульфидной серы. Результаты определений сульфатной и сульфидной серы не должны различаться более чем на 10 %. Причиной несходимости результатов может служить негерметичность установки. О герметичности установки судят по совпадению скорости прохождения пузырьков азота в барботере 1 и в приемнике 6.

После отгонки серы из стандартного раствора снова проверяют величину контрольного опыта, тем самым проверяют и полноту отгонки серы из стандартного раствора сульфатной серы.

### 2.3. Проведение анализа

2.3.1. В приемник 6 наливают 10 см<sup>3</sup> полярографического фона и присоединяют к холодильнику проверенной установки. В охлажденную восстановительную смесь вводят навеску сурьмы массой 5 г марки Су00000, массой 2 г марки Су0000П или массой 1 г марок Су0000, Су000. Включают плитку и отгоняют сероводород 30 мин с момента закипания восстановительной смеси в токе азота. Раствор из приемника переводят в электролизер с внешним анодом и снимают полярограмму раствора пробы от минус 0,4 до минус 0,8 В. Потенциалы приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду. А к холодильнику перегонной установки подключают приемник с поглотительным раствором и определяют величину контрольного опыта и полноту отгонки серы из навески. Затем отгоняют сероводород из стандартного раствора сульфатной серы с содержанием серы, близким к ее содержанию в пробе.

Массовую долю серы в пробе определяют, сравнивая высоту волны сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из навески пробы с высотой волны сульфида после отгонки сероводорода из стандартного раствора.

### 2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю серы ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 (H - H_2)}{(H_1 - H_2) m} \cdot 10^{-4},$$

где  $m_1$  — масса серы в стандартном растворе, мкг;

$H$  — высота пика сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из навески пробы, мм;

$H_1$  — высота пика сульфида в поглотительном растворе после отгонки сероводорода из стандартного раствора, мм;

$H_2$  — высота пика контрольного опыта, мм;

$m$  — масса навески сурьмы, г.

2.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов

## С. 4 ГОСТ 1367.7—83

анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серы, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,000005 до 0,000010 включ.	0,000004	0,000005
Св. 0,000010 » 0,000020 »	0,000005	0,000006
» 0,000020 » 0,000050 »	0,000010	0,000012
» 0,00005 » 0,000010 »	0,00002	0,00003
» 0,00010 » 0,00020 »	0,00003	0,00004
» 0,00020 » 0,00050 »	0,00005	0,00006
» 0,0005 » 0,0010 »	0,0001	0,0002

(Измененная редакция, Изм. № 1).

### 3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на извлечении серы из металлической сурьмы соляной кислотой. Выделившийся сероводород улавливают раствором смеси ацетатов кадмия и цинка. Содержание серы определяют объемным йодометрическим методом.

#### 3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Электроплитка по ГОСТ 14919—83.

Насос водоструйный лабораторный по ГОСТ 23932—90.

Бюретки по НТД вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Пробки резиновые конусные по ТУ 381051835—88.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 2:1, 1:1.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Цинк уксуснокислый по ГОСТ 5823—78 и раствор с массовой долей 1 %.

Кадмий уксуснокислый по ТУ 6—09—5446—89.

Раствор поглотительный: 5 г уксуснокислого кадмия и 20 г уксуснокислого цинка помещают в мензурку вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в воде, приливают 5 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и доливают водой до метки, перемешивают.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80.

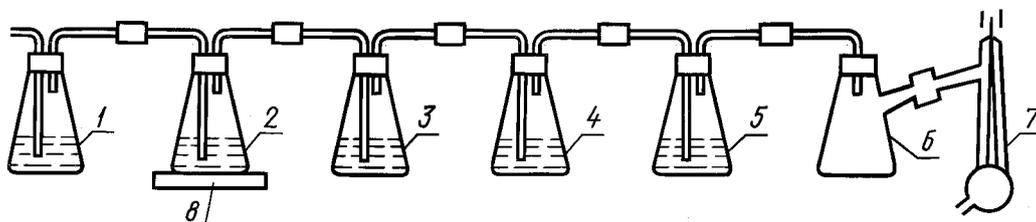
Калий йодноватокислый (йодат калия) по ГОСТ 4202—75, 0,01 М раствор: 68 г йодистого калия, 1,6 г гидроокиси калия и навеску йодата калия массой 0,3567 г растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодата калия соответствует 0,00016 г серы.

Крахмал по ГОСТ 10163—76, раствор с массовой долей 1 %.

Установка для определения серы (черт. 2).

(Измененная редакция, Изм. № 1).



1 — колба, наполненная 100 см<sup>3</sup> 1 %-ным раствором уксуснокислого цинка; 2 — колба реакционная, наполненная 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (2:1); 3 — колба, наполненная 100 см<sup>3</sup> воды для улавливания паров соляной кислоты и мышьяка; 4 — колба, наполненная 100 см<sup>3</sup> поглотительного раствора; 5 — колба контрольная, наполненная 60 см<sup>3</sup> поглотительного раствора; 6 — колба Бунзена; 7 — насос водоструйный; 8 — электроплитка

Черт. 2

## 3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Собирают установку из пяти конических колб, колбы Бунзена и водоструйного насоса. Пять колб закрывают резиновыми пробками с двумя отверстиями для стеклянных трубок. Стеклянные трубки, подводящие газ, опущены почти до дна колб. Стеклянные трубки, выводящие газ, отрезаны около пробки. Стеклянные трубки соединены встык хлорвиниловыми трубками и подсоединены к колбе Бунзена и к водоструйному насосу. Установку собирают герметично. О ее герметичности судят по совпадению скорости прохождения пузырьков воздуха в первой и в пятой колбе при включенном водоструйном насосе.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сурьмы массой 5 г марок Су00, Су0 или массой 1 г марок Су1 и Су2 помещают в фильтровальную бумагу, тщательно завертывают и бросают в реакционную колбу 2, содержащую 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты (2:1). Быстро закрывают колбу пробкой и через аппарат пропускают воздух, включив водоструйный насос. Скорость пузырьков с первой до пятой колбы должна быть одинаковой и составлять 3—4 пузырька в секунду. Затем включают электроплитку 8, нагревают содержимое реакционной колбы до кипения, снижают нагрев электроплитки с помощью переключателя и кипятят в течение 10 мин. Прекратив нагрев реакционной колбы 2, отсоединяют поглотительную колбу 4 от прибора, смывают водой длинную трубку и, охладив желтую эмульсию сульфидов кадмия и цинка, приливают в колбу 5 см<sup>3</sup> крахмала, 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и быстро титруют 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствором йодата калия, пока раствор не станет синим. Затем приливают еще 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) и, если окраска раствора исчезла, титруют дальше. При больших содержаниях серы операцию приливания соляной кислоты повторяют 2—3 раза. После того, как раствор дотитруют до устойчивого синего окрашивания, поглотительный раствор из колбы 5 вливают в оттитрованный раствор. Если раствор обесцветится, то его снова дотитровывают до устойчивого слабо-синего окрашивания.

Поглотительный раствор — вода в колбе 3 — необходимо менять каждый раз при отгонке серы из новой навески.

Контрольные опыты проводят, пропуская через аппарат воздух в течение 10 мин.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю серы ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,00016 \cdot 100}{m},$$

где  $V$  — объем 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодата калия, пошедший на титрование за вычетом среднего значения двух контрольных опытов, см<sup>3</sup>;

0,00016 — масса серы, соответствующая 1 см<sup>3</sup> точно 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодата калия, г;

$m$  — масса навески сурьмы, г.

3.4.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,020 »	0,003	0,004
» 0,020 » 0,050 »	0,005	0,006
» 0,050 » 0,100 »	0,01	0,013
» 0,10 » 0,20 »	0,02	0,03

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**