УДК 669.15.'27—198:546.19.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВОЛЬФРАМ

Метод определения мышьяка

Ferrotungsten.
Method for determination of arsenic content

ГОСТ 14638.15—84

(СТ СЭВ 4084—83)

Взамен
ГОСТ 14638.15—69

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 мая 1984 г. № 1700 срок действия установлен

с 01.07.85
до 01.07.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения в ферровольфраме массовой доли мышьяка в диапазоне от 0,002 до 0,10%.

Метод основан на образовании мышьяково-молибденовой гетерополикислоты при взаимодействии пятивалентного мышьяка с молибденовокислым аммонием. Полученное соединение восстанавливают гидразином в сернокислой или хлорнокислой среде или аскорбиновой кислотой в хлорнокислой среде. Оптическую плотность окрашенного в синий цвет комплексного соединения замеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлек-

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

троколориметре в диапазоне длин волн 590—900 нм. Мышьяк предварительно отделяют в сернокислой среде тиоацетамидом в виде сульфида.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4084—83.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Натрия перекись.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 50%-ный раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 4

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, 1%-ный раствор.

Тиоацетамид, 2%-ный раствор.

Тиоацетамид при необходимости перекристаллизовывают: 30 г тиоацетамида помещают в стакан вместимостью 250 см^3, наливают 100 см^3 ксилола, нагревают до температуры 90° С, затем раствор переливают в другой стакан и охлаждают. Эту операцию с новыми порциями ксилола по 100 см^3 проводят 7—8 раз, объединяя порции ксилола в один стакан. Объединенный раствор охлаждают в проточной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы тиоацетамида отфильтровывают под вакуумом на фильтр средней плотности, промывают три раза ксилолом и просушивают на воздухе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота хлорная плотностью 1,51.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3 : 1, готовят перед применением.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, при необходимости перекристаллизованный, и 1%-ный раствор в растворе серной кислоты 1 : 4, свежеприготовленный.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см^3 воды при нагре-

вании до температуры 80°С. Раствор отфильтровывают через плотный фильтр, охлаждают, наливают 300 см³ этилового спирта, хорошо перемешивают и через 1 ч отфильтровывают осадок под вакуумом на фильтр средней плотности. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, 0,15%-ный раствор; готовят перед применением.

Аскорбиновая кислота, 0,5%-ный свежеприготовленный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4165—78, 5%-ный раствор.

Аммоний роданистый, 5%-ный раствор.

Гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298—79.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79.

Смесь хлорномолибдатная I: 5 г молибдата аммония растворяют в 100 см³ воды при нагревании и охлаждают. В стакан вместимостью 1 дм³ вливают 500 см³ воды, добавляют 230 см³ хлорной кислоты, перемешивают и постепенно (при взбалтывании) вводят раствор молибдата аммония. Переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Реактив содержит 0,4% трехокиси молибдена в растворе хлорной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм³.

Смесь хлорномолибдатная II: 8,1 г молибдата аммония растворяют при нагревании в 250 см³ воды. В стакан вместимостью 1 дм³ вливают 300 см³ воды, прибавляют 345 см³ хлорной кислоты и перемешивают. Затем постепенно, при перемешивании, вводят охлажденный раствор молибдата аммония, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают. Реактив содержит 0,65% трехокиси молибдена в растворе хлорной кислоты с молярной концентрацией 3 моль/дм³.

Мышьяковистый ангидрид.

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см³ раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см³ и приливают серную кислоту (1 : 1) до нейтральной реакции по лакмусовой или универсальной бумаге. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе А равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе Б равна 0,00001 г/см³.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Массу навески ферровольфрама устанавливают в зависимости от массовой доли мышьяка по табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора пробы, см³
От 0,002 до 0,005 включ.	1,0	Весь раствор
Св. 0,005 » 0,01 »	0,5	Весь раствор
» 0,01 » 0,05 »	0,2	25
» 0,05 » 0,10 »	0,2	10

Навеску пробы помещают в никелевый тигель и сплавляют при температуре 700—800° С с 5—6 г перекиси натрия. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 400 см³ и выщелачивают плав 100 см³ воды. Тигель вынимают, ополаскивают его водой. Содержимое стакана кипятят в течение 30—40 мин, приливают 20 см³ раствора винной кислоты, доводят раствор до кипения и охлаждают. Для растворения осадка приливают серную кислоту (1 : 1) до pH 1 (по универсальной индикаторной бумаге) и снова нагревают раствор до кипения. Раствор фильтруют через быстрофильтрующий фильтр, уплотненный в конусе фильтробумажной массой, промывают 10—12 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат нейтрализуют аммиаком до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге), приливают серную кислоту из расчета 5 см³ на каждые 150 см³ раствора. Затем в раствор прибавляют 2—3 г сернокислого или солянокислого гидроксиламина, или раствора тиоацетамида (на 0,5 г железа необходимо приблизительно 0,5 г тиоацетамида) до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). После восстановления железа раствор нагревают до кипения, приливают 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают раствор в течение 10—15 мин при температуре 80—90° С. Затем приливают 1 см³ раствора сернокислой меди и еще 10 см³ раствора тиоацетамида, оставляют раствор с осадком для коагуляции на 30—40 мин при температуре 85—90° С и охлаждают.

Через 4 ч осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—7 раз холодной водой.

Осадок на фильтре растворяют в 30 см³ горячей смеси соляной и азотной кислот, приливая ее порциями по 10 см³, фильтр промывают 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение.

Далее определение проводят любым методом, приведенным в пп. 3.1.1 и 3.1.2.

3.1.1. *Метод определения мышьяка с применением в качестве восстановителя сернокислого гидразина в сернокислой среде*

После растворения сульфидов к раствору приливают 2 см³ серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Ополаскивают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, приливают 15 см³ воды, нагревают до растворения солей, охлаждают и нейтрализуют аммиаком до pH 2 (по универсальной индикаторной бумаге).

При массовой доле мышьяка свыше 0,01% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Затем весь раствор или его аликвотную часть, взятую в соответствии с табл. 1, переносят в стакан вместимостью 100 см³, приливают 2,5 см³ раствора молибденовокислого аммония и 2 см³ раствора сернокислого гидразина, доводят объем раствора водой до 50 см³ и нагревают 30 мин на водяной бане. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—900 нм. Раствором сравнения служит вода.

По результату, полученному путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, находят массу мышьяка по градуировочному графику.

3.1.1.1. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести стаканов вместимостью по 400 см³ каждый помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г мышьяка. В шестой стакан стандартный раствор не помещают.

В каждый стакан приливают по 150 см³ воды, по 5 см³ серной кислоты и нагревают раствор до кипения. Затем приливают по 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90°С. Далее анализ проводят, как указано в пп. 3.1 и 3.1.1, приливая раствор молибденовокислого аммония ко всему объему раствора после нейтрализации раствора до pH 2. В качестве раствора сравнения применяют воду.

По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности контрольного опыта из значений оптических плотностей стандартных растворов и соответствующим им содержаниям мышьяка, строят градуировочный график.

3.1.2. *Метод определения мышьяка с применением хлорномолибдатных смесей*

После растворения сульфидов раствор переносят в колбу вместимостью 100 см³ и при слабом нагревании выпаривают до 3—5 см³. Затем приливают 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают раствор до паров хлорной кислоты. Стенки колбы обмывают небольшим количеством воды и вновь выпаривают раствор до паров хлорной кислоты. Выпаривание до паров хлорной кислоты повторяют дважды.

3.1.2.1. При применении в качестве восстановителя сернокислого гидразина соли растворяют при перемешивании в 20 см³ хлорномолибдатной смеси 1 и приливают 1 см³ раствора сернокислого гидразина; накрывают стакан часовым стеклом и нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 15—20 мин. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают стенки стакана раствором хлорномолибдатной смеси 1, доливают этой же смесью до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

По результату, полученному путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, находят массу мышьяка по градуировочному графику.

3.1.2.1.1. При определении массовой доли мышьяка свыше 0,01% раствор после растворения сульфидов переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают. В соответствии с табл. 1 отбирают аликвотную часть в колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ хлорной кислоты и далее анализ проводят по пп. 3.1.2 и 3.1.2.1.

3.1.2.1.2. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести стаканов вместимостью по 400 см³ каждый помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г мышьяка. В шестой стакан стандартный раствор не помещают.

Во все шесть стаканов приливают по 150 см³ воды, по 5 см³ серной кислоты и нагревают до кипения. Затем приливают по 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90° С. Далее анализ проводят по п. 3.1.

После растворения сульфидов анализ проводят по пп. 3.1.2 и 3.1.2.1.

По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значений оп-

тических плотностей стандартных растворов и соответствующих им содержаниям мышьяка, строят градуировочный график.

3.1.2.2. При применении в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты соли растворяют при перемешивании в 20 см³ раствора хлорномолибдатной смеси II и приливают 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10—20 мин. Затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают стенки стакана раствором хлорномолибдатной смеси II, доливают этой же смесью до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

По результату, полученному путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, находят массу мышьяка по градуировочному графику.

3.1.2.2.1. При определении массовой доли мышьяка свыше 0,01% раствор после растворения сульфидов переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой, перемешивают. Отбирают аликвотную часть согласно табл. 1 в колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ хлорной кислоты и далее проводят анализ по пп. 3.1.2 и 3.1.2.2.

3.1.2.2.2. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести стаканов вместимостью по 400 см³ каждый помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г мышьяка. В шестой стакан стандартный раствор не помещают.

Во все шесть стаканов приливают по 150 см³ воды, по 5 см³ серной кислоты и нагревают до кипения. Затем приливают по 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90°С. Далее анализ проводят по п. 3.1. После растворения сульфидов анализ проводят по пп. 3.1.2 и 3.1.2.2.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

По результатам, полученным путем вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значений оптических плотностей стандартных растворов и соответствующих им содержаниям мышьяка, строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю мышьяка (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса мышьяка в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,005 включ.	0,002
Св. 0,005 » 0,01 »	0,003
» 0,01 » 0,02 »	0,005
» 0,02 » 0,05 »	0,008
» 0,05 » 0,07 »	0,010
» 0,07 » 0,10 »	0,015

Изменение № 1 ГОСТ 14638.15—84 Ферровольфрам. Метод определения мышьяка

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.10.89 № 3261

Дата введения 01.07.90

Раздел 1. Заменить ссылки: ГОСТ 13020.0—75 на ГОСТ 27349—87, ГОСТ 6613—73 на ГОСТ 6613—86.

Раздел 2. Заменить слова: «50 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 50 %»; «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %», «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 2 %»; «0,15 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,15 %»; «0,5 %-ный свежеприготовленный раствор» на «свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,5 %»; «5%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 5 %»; «Натрия гидроокись по ГОСТ 4165 –78, 5 %-ный раствор» на «Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 5 %».

Пункт 3.1.2.2.2. Последний абзац. Заменить слово: «соответствующих» на «соответствующим».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли мышьяка приведены в табл. 2.

(Продолжение см. с 74)

(Продолжение изменения к ГОСТ 14638.15—84)

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения
От 0,002 до 0,005 включ.	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
Св. 0,005 » 0,01 »	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002
» 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,008	0,007	0,008	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005

(ИУС № 2 1990 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 14638.6—84 Ферровольфрам. Метод определения алюминия . . 3
ГОСТ 14638.8—84 Ферровольфрам. Метод определения молибдена . . 8
ГОСТ 14638.9—84 Ферровольфрам. Методы определения меди . . . 13
ГОСТ 14638.11—84 Ферровольфрам. Метод определения свинца . . . 20
ГОСТ 14638.12—84 Ферровольфрам. Метод определения сурьмы . . . 25
ГОСТ 14638.13—84 Ферровольфрам. Методы определения олова . . . 31
ГОСТ 14638.14—84 Ферровольфрам. Методы определения висмута . . . 39
ГОСТ 14638.15—84 Ферровольфрам. Метод определения мышьяка . . . 47

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. И. Тушева*
Корректор *Е. И. Морозова*

gost.e-ecolog.ru

Сдано в наб. 01.06.84 Подп. в печ. 05.06.84 3,5 усл. п. л.
3,75 усл. кр.-отт. 3,31 уч.-изд. л. Тир. 10 000 Цена 20 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 561