к ГОСТ 12697.12—77 Алюминий. Методы определения мышьяка [см. Издание (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3 и сборник «Алюминий. Методы химического анализа». Издание 2002 г.]

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Первая страница стандарта. Дата введения	№ 2370	№ 2315

(ИУС № 1 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru

Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 12697.12—77

Aluminium.
Methods for determination of arsenic

МКС 77.120.10
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.09.77 № 2370 дата введения установлена

01.01.79

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и полярографический методы определения содержания мышьяка в алюминии.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 12697.1—77 и ГОСТ 25086—87.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

(при массовой доле мышьяка от 0,0004 до 0,04 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на экстракции иодида трехвалентного мышьяка из раствора соляной кислоты четыреххлористым углеродом и фотоколориметрическом определении его в виде мышьяковомолибденовой сини.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-16, СФ-26 или аналогичного типа.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1.

Смесь кислот: сливают равные объемы серной кислоты, разбавленной 1 : 1, соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и азотной кислоты, разбавленной 1 : 1.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, раствор с массовой долей 0,1 %.

Йод по ГОСТ 4159—79, насыщенный раствор; готовят следующим образом: 25 г йодистого калия растворяют в 250 $см^3$ воды и добавляют 20 г кристаллического йода. Раствор оставляют на ночь. Если весь йод растворился, то добавляют еще кристаллического йода до получения насыщенного раствора.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,4 %.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в мае 1983 г., ноябре 1985 г., мае 1988 г. (ИУС 9—83, 2—86, 8—88).

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой долей 0,7 % в растворе серной кислоты 1 моль/дм^3.

Калий сурьмяновиннокислый, свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,15 %.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 20 %. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Мышьяка трехокись.

Растворы мышьяка стандартные.

Раствор А: готовят следующим образом: 0,1320 г трехокиси мышьяка растворяют в 5 см^3 раствора гидроксида натрия, подкисляют соляной кислотой, разбавленной 1 : 1, до кислой реакции по бумаге конго. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг мышьяка (As).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,002 мг мышьяка (As).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску алюминия массой 0,1—1,0 г в зависимости от предполагаемой массовой доли мышьяка помещают в стакан вместимостью 150—250 см^3 и добавляют смесь кислот небольшими порциями в количестве 40 см^3. После того, как бурная реакция закончится, добавляют 5—10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Стакан снимают с бани и после охлаждения обмывают стенки небольшим количеством воды, перемешивают и повторяют выпаривание до выделения паров серной кислоты.

К охлажденному остатку солей осторожно при перемешивании прибавляют 20 см^3 воды, 40 см^3 концентрированной соляной кислоты и нагревают, не доводя до кипения, до растворения солей. Охлажденный раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, обмывая стенки стакана 20 см^3 концентрированной соляной кислоты. Затем добавляют 1 см^3 йодистого калия для восстановления пятивалентного мышьяка до трехвалентного, перемешивают раствор и через 10 мин производят экстракцию мышьяка 20 см^3 четыреххлористого углерода, встряхивая содержимое воронки в течение 1 мин.

После расслоения фаз органическую фазу переводят во вторую делительную воронку. В первую воронку добавляют 20 см^3 четыреххлористого углерода и проводят повторную экстракцию.

Органические фазы объединяют во второй делительной воронке и производят реэкстракцию трехвалентного мышьяка 20 см^3 воды, встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин.

После расслоения фаз осторожно сливают органическую фазу и отбрасывают ее, а водную фазу переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3.

Трехвалентный мышьяк окисляют до пятивалентного, прибавляя по каплям при перемешивании раствор йода до получения неисчезающей окраски йода. Через 5 мин избыток йода восстанавливают аскорбиновой кислотой, прибавляя ее по каплям при перемешивании до обесцвечивания раствора. Затем добавляют 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 1 см^3 раствора сурьмяновиннокислого калия, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 800 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Массу мышьяка определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

2.3.2.1. В мерные колбы вместимостью по 50 см^3 добавляют из микробюретки 0; 2; 5; 10; 15; 20 см^3 стандартного раствора мышьяка (раствор Б), что соответствует 0; 0,004; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040 мг мышьяка, прибавляют по каплям при перемешивании раствор йода до получения неисчезающей окраски йода. Через 5 мин избыток йода восстанавливают аскорбиновой кислотой, прибавляя ее по каплям при перемешивании до обесцвечивания раствора. Затем добавляют 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 1 см^3 раствора сурьмяновиннокислого калия и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который мышьяк не добавлялся. По полученным значениям оптических плотностей растворов и известным массам мышьяка строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

2.3.2.2. **(Исключен, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot 1000},$$

где m — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг;

m_1 — масса навески алюминия, г.

2.4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,0004 до 0,003 включ.	30	45
Св. 0,003 » 0,01 »	20	30
» 0,01 » 0,04 »	15	25

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА (при массовой доле мышьяка от 0,0004 до 0,04 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на полярографировании трехвалентного мышьяка из подготовленного соответствующим образом раствора в интервале напряжения от минус 0,7 до минус 1,1 В.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф переменного тока типа ПУ-1 или аналогичного типа.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 2, и 3,5 моль/дм³ растворы.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1 : 1.

Смесь кислот; готовят смешиванием равных объемов серной кислоты, разбавленной 1 : 2, соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и азотной кислоты, разбавленной 1 : 1.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, раствор 1 г/см³; готовят следующим образом: 100 г йодистого калия растворяют в 100 см³ воды, раствор сохраняют в склянке из темного стекла.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 20 %. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,5 %.

Четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288—74.

Железоаммонийные квасцы по НТД, раствор железа с массовой долей 5 %; взвешивают 86,3 г свежеперекристаллизованных железоаммонийных квасцов и растворяют в воде. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Ртуть по ГОСТ 4658—73.

Мышьяка трехокись.

Растворы мышьяка стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1320 г трехокиси мышьяка растворяют в 5 см³ раствора гидроксида натрия, подкисляют по бумаге конго соляной кислотой, разбавленной 1 : 1. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг мышьяка (As).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 50 см³

раствора А, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка (As).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску алюминия массой 0,1—0,5 г в зависимости от предполагаемой массовой доли мышьяка помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ смеси кислот, колбу закрывают часовым стеклом.

После окончания бурной реакции стекло обмывают водой и нагревают до растворения металла и далее выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки колбы небольшим количеством воды и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты. После этого остаток солей растворяют в 20 см³ воды и добавляют 60 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 см³ и добавляют 2 см³ раствора йодистого калия. Перемешивают и дают постоять около 10 мин. Затем добавляют 15 см³ четыреххлористого углерода и осторожно встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин.

После отстаивания и разделения слоев переливают слой четыреххлористого углерода в другую делительную воронку такой же вместимости. К водному слою, находящемуся в первой воронке, добавляют 10 см³ четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию мышьяка, встряхивая воронку в течение 1 мин. После разделения слоев присоединяют слой четыреххлористого углерода, первой порции, находящейся во второй воронке. Водный слой отбрасывают.

К объединенным экстрактам четыреххлористого углерода добавляют 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты и производят реэкстракцию мышьяка встряхиванием жидкости в течение 2 мин. После отстаивания и разделения слоев слой четыреххлористого углерода сливают и отбрасывают. Водный слой, содержащий мышьяк, переводят в стакан вместимостью 25 см³, добавляют 0,15 см³ раствора йодистого калия и перемешивают. Затем добавляют 0,15 см³ 3,5 моль/дм³ раствора серной кислоты и 0,8 см³ раствора железоаммонийных квасцов. Перемешивают и дают постоять 10 мин. Добавление йодистого калия, серной кислоты и железоаммонийных квасцов к подготовленным растворам следует производить не сразу во все растворы, а последовательно, после того, как будет отполярографирован предыдущий.

Часть раствора переводят в полярографическую ячейку с донной ртутью и полярографируют на полярографе переменного тока типа ППТ-1 в интервале напряжения от минус 0,7 до минус 1,1 В, при соответствующей чувствительности прибора.

Вершина пика мышьяка появляется при минус 0,9 В. Одновременно проводят контрольный опыт.

Массу мышьяка определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

3.3.2. Построение градуировочного графика.

В стакан вместимостью 50 см³ добавляют по 20 см³ воды и последовательно 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 см³ стандартного раствора Б, содержащего соответственно 0,005, 0,010, 0,015, 0,020 и 0,025 мг мышьяка. Растворы переводят в делительную воронку, добавляют 60 см³ концентрированной соляной кислоты, 2 см³ раствора йодистого калия и далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.1.

По данным, полученным при полярографировании растворов, и известным массам мышьяка строят градуировочный график.

При замене капилляра необходимо построить новый график.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1 \quad 1000},$$

где m — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг;

m_1 — масса навески алюминия, г.

3.4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

к ГОСТ 12697.12—77 Алюминий. Методы определения мышьяка [см. Издание (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3 и сборник «Алюминий. Методы химического анализа». Издание 2002 г.]

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Первая страница стандарта. Дата введения	№ 2370	№ 2315

(ИУС № 1 2005 г.)

gost.e-ecolog.ru