МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения мышьяка

Издание официальное

БЗ 3—99/36

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственными техническими комитетами по стандартизации МТК 501 «Никель» и МТК 502 «Кобальт», АО «Институт Гипроникель»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 17 сентября 2002 г. № 334-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13047.18—2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2003 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13047.15—81, ГОСТ 741.9—80

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения мышьяка

Nickel. Cobalt.
Methods for determination of arsenic

Дата введения 2003—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический и атомно-абсорбционный методы определения мышьяка при массовой доле от 0,0001 % до 0,010 % в первичном никеле по ГОСТ 849, никелевом порошке по ГОСТ 9722 и кобальте по ГОСТ 123.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 123—98 Кобальт. Технические условия
ГОСТ 849—97 Никель первичный. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия
ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4232—74 Калий йодистый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5841—74 Гидразин сернокислый
ГОСТ 9722—97 Порошок никелевый. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 13047.1—2002 Никель. Кобальт. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 17746—96 Титан губчатый. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20288—74 Углерод четыреххлористый. Технические условия
ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

3 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении работ — по ГОСТ 13047.1.

4 Спектрофотометрический метод

4.1 Метод анализа

Метод основан на измерении светопоглощения при длине волны 610 или 840 нм раствора

Издание официальное

мышьяково-молибденового комплексного соединения, восстановленного сернокислым гидразином. Предварительно мышьяк выделяют на гидроксиде железа из аммиачной среды, затем экстракцией четыреххлористым углеродом в виде йодидного комплексного соединения из среды соляной кислоты.

4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, обеспечивающий проведение измерений в области длин волн 600—850 нм.

Фильтры обеззоленные по [1] или другие плотные фильтры.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, при необходимости очищенная перегонкой, или по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или при необходимости по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:3, 1:15.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 или при необходимости по ГОСТ 24147, разбавленный 1:19.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 0,04 г/см^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный, раствор массовой концентрации 0,01 г/см^3.

Для перекристаллизации в стакан вместимостью 600 или 1000 см^3 помещают навеску молибденовокислого аммония массой 70,0 г, приливают 400 см^3 воды, растворяют при нагревании до 70—80 °С, фильтруют горячий раствор через фильтр (белая или синяя лента), фильтрат снова нагревают до 70—80 °С и горячий раствор фильтруют еще раз. К горячему раствору приливают 250 см^3 этилового спирта, охлаждают, выдерживают не менее 1 ч и отфильтровывают кристаллический осадок на фарфоровую фильтрующую воронку. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см^3 и сушат на воздухе.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор массовой концентрации 0,0015 г/см^3.

Реакционная смесь: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 приливают 50 см^3 раствора молибденовокислого аммония, 5 см^3 сернокислого гидразина и доливают до метки водой.

Железо карбонильное по [2] или другое железо, содержащее не менее 99,9 % основного вещества.

Раствор железа массовой концентрации 0,01 г/см^3: в стакан вместимостью 600 см^3 помещают навеску железа массой 10,000 г, приливают 150—200 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, порциями по 20—25 см^3 растворяют при нагревании, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой.

Допускается для приготовления раствора железа использовать другие вещества, обеспечивающие установленное значение контрольного опыта.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 0,01 г/см^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор массовой концентрации 0,02 г/см^3 в соляной кислоте: в стакан вместимостью 600 или 1000 см^3 помещают навеску йодистого калия массой 10,0 г, растворяют в 500 см^3 соляной кислоты, раствор переводят в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, приливают 25 см^3 четыреххлористого углерода, встряхивают 2 мин, органическую фазу отбрасывают и повторяют экстракцию.

Промывной раствор: смешивают 3 объема раствора йодистого калия и 1 объем воды.

Титан губчатый по ГОСТ 17746.

Раствор титана массовой концентрации 0,02 г/см^3: в колбу вместимостью 250 см^3 с обратным холодильником помещают навеску губчатого титана массой 2,000 г, приливают 40 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют при нагревании, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Мышьяк по [3].

Натрий ортоарсенит по [4].

Мышьяка (III) оксид.

Растворы мышьяка известной концентрации.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из мышьяка: навеску мышьяка массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют сначала без нагревания, затем нагревают до полного растворения навески, приливают 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают до появления паров серной кислоты,

охлаждают, приливают воду до 40—50 см^3, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из оксида мышьяка (III): навеску оксида мышьяка (III) массой 0,1320 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 раствора гидроокиси натрия, растворяют навеску, приливают воду до 40 см^3, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 40 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:3, доливают до метки водой.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из ортоарсенита натрия: навеску ортоарсенита натрия массой 0,2560 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют соль в 50 см^3 воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 40 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:3, доливают до метки водой.

Раствор Б массовой концентрации мышьяка 0,00001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора А и доливают до метки раствором серной кислоты, разбавленной 1:15.

4.3 Подготовка к анализу

Для градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см^3 отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора Б, приливают воду до 30 см^3, добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски, 4 см^3 реакционной смеси, помещают колбы с растворами на кипящую водяную баню, выдерживают 15 мин, охлаждают, доливают до метки водой и измеряют светопоглощение растворов, как указано в 4.4.

Масса мышьяка в растворах для градуировочного графика составляет 0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050 г.

По значениям светопоглощения растворов и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график с учетом значения светопоглощения раствора, подготовленного без введения раствора мышьяка.

4.4 Проведение анализа

В стакан вместимостью 400 или 500 см^3 помещают навеску пробы массой 5,000 г при массовой доле мышьяка не более 0,0010 % и массой 0,500 г при массовой доле мышьяка свыше 0,0010 %, приливают 50—60 или 15—20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют при нагревании, выпаривают до объема 10—15 см^3 и приливают воду до 100—150 см^3. В раствор вводят 2,0 см^3 раствора железа, нагревают до 60—70 °С, приливают 7—10 см^3 аммиака и вливают раствор при перемешивании в стакан вместимостью 600 см^3, в который предварительно помещают 1,5 г хлористого аммония и 100 см^3 аммиака. Промывают стакан, в котором проводилось растворение, 2—3 раза аммиаком, разбавленным 1:19. Выдерживают раствор с осадком в теплом месте 20—30 мин и фильтруют осадок на фильтр (красная или белая лента).

Растворяют осадок в 20 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось выпаривание, промывают фильтр 20 см^3 горячей воды. Прибавляют по каплям раствор титана до обесцвечивания раствора и дают избыток 2—3 капли.

Переводят раствор в делительную воронку вместимостью 250 см^3, приливают 80—90 см^3 раствора йодистого калия (концентрация соляной кислоты в делительной воронке должна быть не менее 9 моль/дм^3), 30 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают воронку 2 мин. Органическую фазу сливают в другую делительную воронку вместимостью 100 см^3, а к водной фазе приливают 15 см^3 четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию. Органические фазы объединяют, а водную фазу отбрасывают.

К объединенной органической фазе приливают 20 см^3 промывного раствора, встряхивают воронку 30 с. Водную фазу отбрасывают, а к органической фазе приливают 15 см^3 воды и снова встряхивают воронку 2 мин. Органическую фазу сливают в другую делительную воронку вместимостью 100 см^3, а водную фазу переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Реэкстракцию водой повторяют, органическую фазу отбрасывают, а водную фазу присоединяют к раствору в мерной колбе.

В колбу добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски и 4 см^3 реакционной смеси, помещают колбу с раствором на кипящую водяную баню, выдерживают 15 мин, охлаждают, доливают до метки водой и измеряют светопоглощение раствора на спектрофотометре при длине волны 610 или 840 нм или на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 590—640 или 820—860 нм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Массу мышьяка в растворе пробы находят по градуировочному графику.

4.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю мышьяка в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_x - M_к)}{M} 100, \quad (1)$$

где M_x — масса мышьяка в растворе пробы, г;

$M_к$ — масса мышьяка в растворе контрольного опыта, г;

M — масса навески пробы, г.

4.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Нормативы контроля и погрешность метода анализа

В процентах

Массовая доля мышьяка	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,00010	0,00004	0,00005	0,00008	0,00006
0,00030	0,00006	0,00007	0,00012	0,00008
0,00050	0,00007	0,00008	0,00014	0,00010
0,00100	0,00015	0,00018	0,00030	0,00021
0,0030	0,0005	0,0006	0,0010	0,0007
0,0050	0,0007	0,0008	0,0014	0,0010
0,0100	0,0010	0,0012	0,0020	0,0014

5 Атомно-абсорбционный метод

5.1 Метод анализа

Метод основан на измерении поглощения при длине волны 193,7 нм резонансного излучения атомами мышьяка, образующимися в результате электротермической атомизации раствора пробы.

5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, обеспечивающий проведение измерений с электротермической атомизацией, коррекцию неселективного поглощения и автоматизированную подачу раствора в атомизатор.

Лампа с полым катодом или безэлектродная газоразрядная лампа для возбуждения спектральной линии мышьяка.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157.

Фильтры обеззоленные по [1] или другие средней плотности.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, при необходимости очищенная перегонкой, или по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1, 1:9, 1:19.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Порошок никелевый по ГОСТ 9722 или стандартный образец состава никеля с установленной массовой долей мышьяка не более 0,0001 %.

Кобальт по ГОСТ 123 или стандартный образец состава кобальта с установленной массовой долей мышьяка не более 0,0001 %.

Мышьяк по [3].

Натрий ортоарсенит по [4].

Мышьяка (III) оксид.

Растворы мышьяка известной концентрации.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из мышьяка: навеску мышьяка массой 0,1000 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют сначала без нагревания, затем нагревают до полного растворения, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и доливают до метки водой.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из оксида мышьяка (III): навеску оксида мышьяка (III) массой 0,1320 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют навеску в 10 см^3 раствора гидроокиси натрия, приливают воду до 40 см^3, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 100 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, охлаждают и доливают до метки водой.

Раствор А массовой концентрации мышьяка 0,0001 г/см^3 из ортоарсенита натрия: навеску ортоарсенита натрия массой 0,2560 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, растворяют соль в 50 см^3 воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до метки водой.

Раствор Б массовой концентрации мышьяка 0,00001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора А и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19.

Раствор В массовой концентрации мышьяка 0,000002 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 20 см^3 раствора Б и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19.

5.3 Подготовка к анализу

5.3.1 Для градуировочного графика 1 при определении массовых долей мышьяка не более 0,0010 % в стаканы вместимостью 250 см^3 помещают навески массой 1,000 г проб никелевого порошка или кобальта или стандартного образца состава никеля или кобальта с установленной массовой долей мышьяка. Число навесок должно соответствовать числу точек градуировочного графика, включая контрольный опыт.

Навески растворяют при нагревании в 15—20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят 2—3 мин. При использовании никелевого порошка растворы фильтруют через фильтры (красная или белая лента), предварительно промытые 2—3 раза азотной кислотой, разбавленной 1:9, фильтры промывают 2—3 раза горячей водой. Растворы выпаривают до объема 5—7 см^3, приливают 40—50 см^3 воды, нагревают до кипения, охлаждают и переводят в мерные колбы вместимостью 100 см^3.

В колбы отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора В, в колбу с раствором контрольного опыта раствор мышьяка не вводят, доливают до метки водой и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса мышьяка в растворах для градуировки составляет 0,000001; 0,000002; 0,000004; 0,000006; 0,000008; 0,000010 г.

5.3.2 Для градуировочного графика 2 при определении массовых долей мышьяка свыше 0,0010 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают по 10 см^3 раствора контрольного опыта, подготовленного, как указано в 5.3.1, вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора В, в одну из колб с раствором контрольного опыта раствор мышьяка не вводят, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19, и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса мышьяка в растворах для градуировки указана в 5.3.1.

5.4 Проведение анализа

В стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску пробы массой 1,000 г, приливают 15—20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют при нагревании, выпаривают до объема 5—7 см^3, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, охлаждают, доливают до метки водой.

При массовой доле мышьяка свыше 0,0010 % в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора объемом 10 см^3 и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19.

Измеряют абсорбцию раствора пробы и соответствующих растворов для градуировки при длине волны 193,7 нм, ширине щели не более 2,0 нм с коррекцией неселективного поглощения в токе аргона не менее двух раз, последовательно вводя их в атомизатор. В зависимости от типа спектрофотометра подбирают оптимальный объем раствора, вводимый в атомизатор, от 0,010 до 0,050 см^3 или оптимальное время аэрозольного распыления раствора от 5 до 50 с. Промывают систему водой, проверяют нулевую точку и стабильность градуировочного графика. Для проверки нулевой точки используют раствор соответствующего контрольного опыта, подготовленный, как указано в 5.3.

Подбор оптимальных температурных режимов для атомизатора проводят индивидуально для применяемого спектрофотометра по растворам для градуировки. Рекомендуемые условия работы атомизатора указаны в таблице 2.

Таблица 2 — Условия работы атомизатора

Наименование стадии	Температура, °С	Время, с
Сушка	150—160	2—20
Озоление	400—600	10—20
Атомизация	2300—2400	4—5

По значениям абсорбции растворов для градуировки и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график.

По значению абсорбции раствора пробы находят массу мышьяка по соответствующему градуировочному графику.

5.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю мышьяка в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{M_x \ K}{M} \ 100, \qquad (2)$$

где M_x — масса мышьяка в растворе пробы, г;

K — коэффициент разбавления раствора пробы;

M — масса навески пробы, г.

5.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-1678—95* Фильтры обеззоленные (красная, белая, синяя ленты)
[2] ТУ 6-09-05808009-262—92* Железо карбонильное ос. ч. 13-2, ос. ч. 6-2
[3] ТУ 113-12-112—89 Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений ос. ч.
[4] ТУ 6-09-28-01—81 Натрий ортоарсенит 1-водный

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.24/.25:543.06:006.354 МКС 77.120.40 В59 ОКСТУ 1732

Ключевые слова: никель, кобальт, мышьяк, химический анализ, массовая доля, средства измерений, раствор, реактив, проба, градуировочный график, погрешность, нормативы контроля

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 01.11.2002. Подписано в печать 26.11.2002. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,65. Тираж 256 экз. С 8629. Зак. 1056.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru