ГОСТ 20996.4—82

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

БЗ 6—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.776:546.19.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СЕЛЕН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Метод определения мышьяка

Selenium. Method of arsenic determination

ГОСТ 20996.4—82*

Взамен ГОСТ 10431—63 в части разд. VIII

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 июня 1982 г. № 2481 дата введения установлена

01.07.83

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

Настоящий стандарт устанавливает фотоколориметрический метод определения мышьяка (при массовой доле мышьяка 0,002—0,06%).

Метод основан на образовании желтого мышьяково-молибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в слабокислом растворе до мышьяково-молибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора после предварительного отделения мышьяка отгонкой в виде трихлорида мышьяка или экстракцией органическими растворителями.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 20996.0—82.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ

Установка для отгонки мышьяка приведена на чертеже.

Фотоэлектроколориметр.

Шкаф сушильный лабораторный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 3:1 и 1:1, содержащая 0,1 моль йодистого калия в 1 $дм^3$ раствора и очищенная от мышьяка: 500 $см^3$ соляной кислоты помещают в делительную воронку вместимостью 1000 $см^3$, прибавляют 25 $см^3$ четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Органический слой отделяют и отбрасывают. К водному раствору добавляют 25 $см^3$ четыреххлористого углерода и снова встряхивают в течение 2 мин; органический слой отбрасывают. Кислоту очищают в день применения.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:3 и 12 моль/$дм^3$ раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор 10 г/$дм^3$ в растворе серной кислоты 12 моль/$дм^3$.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, раствор 1,5 г/$дм^3$.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

*Издание (май 2000 г.) с Изменением № 1, утвержденным в декабре 1987 г. (ИУС 3—88)

© Издательство стандартов, 1982
© ИПК Издательство стандартов, 2000

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

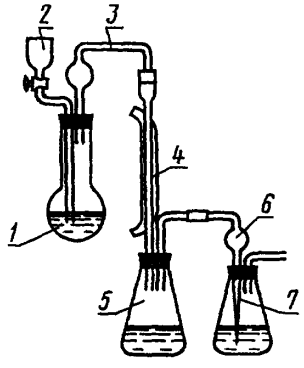
Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 20 г/дм^3.

Натрий двууглекислый безводный по ГОСТ 2156—76.

Восстановительная смесь (свежеприготовленный раствор): к 25 см^3 раствора молибденовокислого аммония прибавляют 2,5 см^3 сернокислого гидразина, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Установка для отгонки мышьяка



1 — перегонная колба; *2* — капельная воронка; 3 — насадка с брызгоуловителем; *4* — холодильник; *5* — первый приемник; *6* — отводная трубка с шариком; *7* — контрольный приемник с водой для улавливания газов

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Фенолфталеин по НД, раствор 1 г/дм^3 в спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Мышьяковистый ангидрид.

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: навеску ангидрида массой 0,1320 г растворяют при слабом нагревании в 2—3 см^3 раствора гидроокиси натрия. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 30—40 см^3 воды, 1—2 капли фенолфталеина и серную кислоту (1:3) до обесцвечивания раствора. К полученному раствору прибавляют 1 г двууглекислого натрия, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б (свежеприготовленный): аликвотную часть 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

Электропечь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева до 300 °С.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску селена массой 0,5—2 г (в зависимости от массовой доли мышьяка) помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3, приливают 15—30 см^3 азотной кислоты, накрывают часовым стеклом (стеклянной пластинкой) и выдерживают без нагревания до прекращения бурной реакции выделения окислов азота.

Снимают стекло (пластинку), обмывают водой над стаканом и нагревают полученный раствор, выпаривают досуха. Стакан с остатком нагревают на плитке при температуре 280—290 °С до удаления двуокиси селена. Для более полного удаления селена стакан помещают на 5—7 мин в предварительно нагретую до 300 °С муфельную печь (или в сушильный шкаф). Приливают 10—12 см^3 серной кислоты (1:1) и нагревают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты.

К полученному раствору добавляют 25—30 см^3 воды и кипятят. Охлаждают и проводят отделение мышьяка.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Полученный раствор переносят в перегонную колбу (см. чертеж), смывают стенки стакана водой, перенося смывы в перегонную колбу. Затем в колбу помещают кусочек пемзы, добавляют 2—2,5 г гидразина, 0,5—1 г бромистого калия и закрывают колбу насадкой с брызгоуловителем. Другой конец насадки соединяют с водяным холодильником. Через капельную воронку в колбу наливают 70—75 см^3 соляной кислоты (объем жидкости не должен быть больше 120 см^3).

В приемник для дистиллята наливают 10 см³ воды. Колбу с раствором нагревают до кипения и кипятят до уменьшения объема жидкости до 30—40 см³ (должно отогнаться 60 см³ раствора).

Полученный дистиллят переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3. К раствору, полученному по п. 3.1, прибавляют 1—1,5 г гидразина, кипятят и оставляют на 10—15 мин до коагуляции осадка.

Фильтруют через неплотный фильтр и промывают 3—5 раз водой. Фильтрат переносят в делительную воронку вместимостью 100—150 см³, приливают трехкратное количество соляной кислоты, содержащей 0,1 моль йодистого калия, и 20—25 см³ четыреххлористого углерода. Встряхивают содержимое воронки 2 мин. После расслоения жидкостей органический слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 100—150 см³.

К оставшемуся в первой делительной воронке солянокислому раствору приливают 20—25 см³ растворителя и встряхивают 2 мин. Второй экстракт присоединяют к первому в другой делительной воронке.

Объединенные экстракты промывают два раза порциями по 10 см³ соляной кислоты (3:1), экстрагируя каждый раз по 1 мин. Затем к экстракту приливают 15—20 см³ воды и встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. Экстракт переливают в другую делительную воронку и повторяют реэкстракцию мышьяка с 15—20 см³ воды. Объединенные водные слои помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Из раствора, полученного, как указано в пп. 3.2. и 3.3, отбирают аликвотную часть 20—50 см³ и помещают ее в сухой стакан вместимостью 100—150 см³, приливают 5—10 см³ азотной кислоты и осторожно выпаривают досуха для окончательного удаления остатков азотной кислоты. Затем стакан помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре 130—135 °С в течение 1 ч.

К высушенному остатку приливают 35—40 см³ горячей воды, 4—4,5 см³ восстановительной смеси, нагревают и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 750 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 30 или 50 мм (в зависимости от массовой доли мышьяка).

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Массу мышьяка устанавливают по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью по 100—150 см³ помещают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг мышьяка, добавляют 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают досуха. К полученному раствору добавляют 35—40 см³ воды, кипятят и далее анализ проводят, как указано в п. 3.2 или 3.3.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1 V 100}{m V_1 1000},$$

где m_1 — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, мг;

V — объем мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески селена, г.

4.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух анализов не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допустимое расхождение, %, результатов	
	параллельных определений	полученных в лабораториях разных предприятий
От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0009	0,0014
Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0015	0,0020
» 0,010 » 0,030 »	0,003	0,005
» 0,030 » 0,060 »	0,007	0,010

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.06.2000. Подписано в печать 26.07.2000. Усл. печ. л. 0,93.
Уч.-изд. л. 0,42. Тираж 104 экз. С 5591. Зак. 663.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

Изменение № 2 ГОСТ 20996.4—82 Селен технический. Метод определения мышьяка

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 75-П от 27.02.2016)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 10853

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AM, BY, KG, RU, TJ [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Стандарт дополнить разделами — 1а — 1б (перед разделом 1):

«1а. Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973—77 Реактивы. Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 2156—76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4160—74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5841—74 Реактивы. Гидразин сернокислый

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20288—74 Реактивы. Углерод четыреххлористый. Технические условия

ГОСТ 20996.0—2014 Селен технический. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 24104—2001* Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ ИСО 5725-6—2003** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

1б. Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли мышьяка соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

**На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2015—10—01.

Т а б л и ц а 1 — Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли мышьяка, при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Показатель точности ±Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,0020 до 0,0050 включ.	0,0009	0,0009	0,0014
Св. 0,0050 » 0,0100 »	0,0014	0,0015	0,0020
» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,005
» 0,030 » 0,060 »	0,007	0,007	0,010

Раздел 2 изложить в новой редакции:

«2. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для отгонки треххлористого мышьяка;
- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями, обеспечивающий проведение измерений при длине волны 750 нм;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;
- весы специального класса точности по ГОСТ 24104;
- колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—100 ТХС, В-1—250 ТХС по ГОСТ 25336;
- стекло часовое;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С;
- воронки делительные ВД-1—100 ХС, ВД-1—1000 ХС по ГОСТ 25336;
- воронки В-36—80 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1; 1:3 и раствор молярной концентрации 12 моль/дм^3;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в серной кислоте молярной концентрации 12 моль/дм^3 (хранить в полиэтиленовой посуде);
- гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор массовой концентрации 1,5 г/дм^3;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;
- восстановительную смесь;
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;
- растворы мышьяка известной концентрации;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;
- калий бромистый по ГОСТ 4160;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 3:1 и 1:1 (содержащую 0,1 моль йодистого калия в 1 дм^3 раствора и очищенную от мышьяка);
- углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288;
- калий йодистый по ГОСТ 4232;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
- натрий двууглекислый безводный по ГОСТ 2156;
- фильтры обеззоленные по [1] или аналогичные;
- фенолфталеин по [2]».

Стандарт дополнить разделом — 3а (перед разделом 3):

«3а. Подготовка к проведению измерений

3а.1. При приготовлении раствора соляной кислоты, содержащей 0,1 моль йодистого калия в 1 дм^3 раствора, очищенной от мышьяка, 500 см^3 соляной кислоты помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, прибавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Органичес-

кий слой отделяют и отбрасывают. К водному раствору добавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода и снова встряхивают в течение 2 мин; органический слой отбрасывают. Кислоту очищают в день применения.

За.2. При приготовлении восстановительной смеси к 25 см^3 раствора молибденовокислого аммония прибавляют 2,5 см^3 сернокислого гидразина, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Смесь используют свежеприготовленной.

За.3. Для построения градуировочного графика готовят растворы мышьяка известной концентрации.

При приготовлении раствора А массовой концентрации мышьяка 0,1 мг/см^3 навеску мышьяковистого ангидрида массой 0,1320 г растворяют при слабом нагревании в 2—3 см^3 раствора гидроксида натрия. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют от 30 до 40 см^3 воды, 1—2 капли фенолфталеина и серную кислоту, разбавленную 1:3 до обесцвечивания раствора. К полученному раствору прибавляют 1 г двууглекислого натрия, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б массовой концентрации мышьяка 0,01 мг/см^3 аликвоту 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

За.4. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10 см^3 раствора Б, что соответствует 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 мг мышьяка, добавляют от 3 до 5 см^3 азотной кислоты и выпаривают досуха. К полученному раствору добавляют от 35 до 40 см^3 воды, кипятят и продолжают процедуры, как указано в 3.2 или 3.3. По полученным данным строят градуировочный график.

В качестве раствора сравнения используют раствор «холостого» опыта».

Пункт 3.4 исключить.

Пункт 4.2 изложить в новой редакции (таблицу исключить):

«4.2. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности $P = 0,95$) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1)».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3:

«4.3. Абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, не должно превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1 (при доверительной вероятности $P = 0,95$). При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6».

Стандарт дополнить элементом: — «Библиография»:

«Библиография

[1] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07* Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

[2] Технические условия ТУ 6-09-5360—87 Фенолфталеин».

---

* Действуют на территории Российской Федерации.

(ИУС № 7 2015 г.)

gost.e-ecolog.ru