УДК 622.346.2-15:546.19.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МОЛИБДЕНОВЫЕ

Методы определения мышьяка

Molibdenum concentrates.
Methods for the determination
of arsenic content

ГОСТ 2082.5—81

Взамен ГОСТ 2082.5—71

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1196 срок действия установлен

с 01.01. 1982 г.
до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на молибденовые концентраты и устанавливает фотоколориметрические методы определения мышьяка (при содержании от 0,003 до 0,08 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 2082.0—81.

2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА С ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ

Метод основан на восстановлении мышьяка до металлического состояния гипофосфитом натрия в солянокислой среде (1:1) при нагревании после выделения с гидроокисью железа аммиаком. Мышьяк в коллоидной форме окрашивает раствор в коричневый цвет.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр любого типа.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1 1

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

gost.e-ecolog.ru

Натрий гидроокись (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, растворы 50 г/дм³ и 100 г/дм³.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, растворы 30 г/дм³ и 100 г/дм³.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор 20 г/дм³ в соляной кислоте 1:1.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит) по ГОСТ 200—76, свежеприготовленный раствор 200 г/дм³ в соляной кислоте 1:1, отфильтрованный.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А; готовят следующим образом: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора гидроокиси натрия (100 г/дм³) и нагревают до растворения. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина, затем разбавленную 1:3 соляную кислоту до перехода окраски раствора из малиновой в бесцветную, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

1 см³ раствора А содержит 0,2 мг мышьяка;

раствор Б; готовят следующим образом: пипеткой отбирают 5 см³ раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску концентрата массой 0,25 г, отмытой четыреххлористым углеродом, прокаленную при температуре до 450 °С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ азотной кислоты и накрывают часовым стеклом. Содержимое колбы нагревают до прекращения выделения окислов азота, снимают часовое стекло, обмывают его над колбой. Затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова упаривают до небольшого объема 3—5 см³. Обработку соляной кислотой повторяют. К остатку приливают 100 см³ дистиллированной воды и кипятят раствор. Не отфильтровывая нерастворимый остаток, к раствору прибавляют 1,5 см³ 3 %-ного раствора хлорного железа. Осторожно осаждают гидроокиси аммиака 1:1 (можно использовать гидроокиси при определении молибдена), кипятят и оставляют на теплой плите на 15—20 мин для полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 6—8 раз горячей водой, содержащей 1—2 см³ аммиака в 100 см³ воды и хлористого аммония 0,5 г в 100 см³ воды, и смывают с неразвернутого фильтра небольшим количеством воды обратно в колбу, в которой проводилось осаждение. К осадку в колбе приливают 3—5 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты и снова приливают аммиак до выпадения гидроокисей. Осадок отфильт-

ровывают на тот же фильтр, промывают, как указано выше. Фильтраты отбрасывают. Воронки с осадком переносят в колбы, в которых велось разложение, и растворяют осадки горячей разбавленной 1:1 соляной кислотой. Затем фильтрат переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, доливают до метки соляной кислотой той же концентрации и перемешивают.

Испытуемые растворы отбирают пипеткой по 10 см³ в цилиндры или мерные колбы вместимостью 25 см³. Затем добавляют в испытуемые растворы по 2 см³ раствора сернокислой меди и по 5 см³ раствора гипофосфита натрия, доливают до объема 25 см³ разбавленной 1:1 соляной кислотой. Растворы тщательно перемешивают и ставят на горячую водяную баню, нагревают в течение 25—30 мин до полной коагуляции мышьяка. После охлаждения растворы сравнивают со стандартными на экране с матовым стеклом или фотометрируют. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 413 нм и кювету с толщиной колориметрируемого слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Содержание мышьяка в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

2.2.2. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 25 см³ или цилиндры отбирают стандартный раствор Б мышьяка от 1 до 5 см³ с интервалом в 1 см³. Прибавляют к стандартным растворам по 2 капли 10 %-ного раствора хлорного железа, концентрированную соляную кислоту от 1 до 5 см³ и доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до объема 10 см³. В один из цилиндров или в одну из мерных колб стандартный раствор не вносят. Затем приливают по 2 см³ раствора сернокислой меди и по 5 см³ раствора гипофосфита натрия и доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до объема 25 см³.

Далее поступают, как указано в п. 2.2.1. Раствором сравнения служит раствор, в который стандартный раствор мышьяка не вводили.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям мышьяка строят градуировочный график.

2.3 Обработка результатов

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

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

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

V — объем испытуемого раствора в мерном цилиндре, см³;

m — масса навески концентрата, г;

V_1 — объем аликвотной части испытуемого раствора, взятый для колориметрирования, см³.

2.3.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01	0,001
Св. 0,01 » 0,04	0,003
» 0,04 » 0,08	0,005

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА С СЕРНОКИСЛЫМ ГИДРАЗИНОМ

Метод основан на образовании желтого мышьяковомолибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в сернокислом растворе до молибденовой сини. От сопутствующих элементов мышьяк отделяют дистилляцией его из солянокислого раствора в присутствии восстановителя — сернокислого гидразина.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр.

Установка для дистилляции треххлористого мышьяка (см. чертеж).

Сушильный шкаф с терморегулятором.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 6 н. раствор.

Смесь азотной и соляной кислот (3:1).

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор 10 г/дм³ в 6 н. растворе серной кислоты.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—75, раствор 1,5 г/дм³.

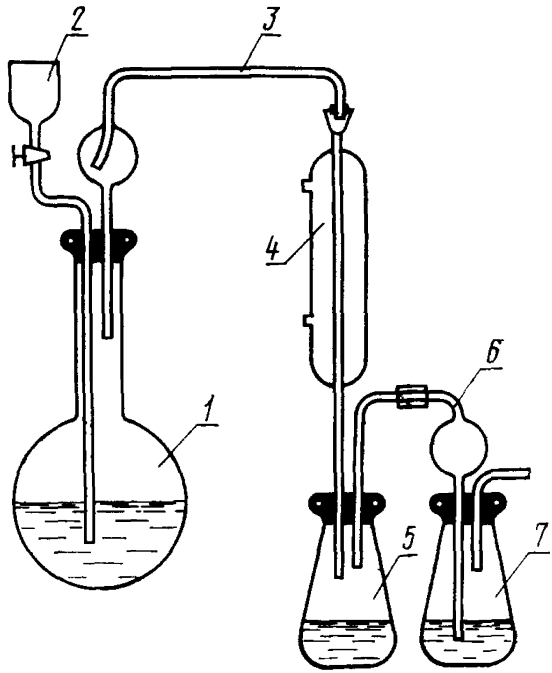
Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроокись (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, растворы 50 г/дм³ и 100 г/дм³.

Реактивная смесь; готовят перед применением следующим образом: к 25 см³ раствора молибденовокислого аммония прибавляют 2,5 см³ раствора сернокислого гидразина, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Установка для дистилляции треххлористого мышьяка



1—перегонная колба; *2*—капельная воронка; *3*—насадка с брызгоулавливателем; *4*—холодильник; *5*—приемник; *6*—отводная трубка с шариком; *7*—контрольный приемник

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А; готовят следующим образом: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 раствора едкого натра (100 г/дм^3) и нагревают до растворения. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина, затем разбавленную 1:3 соляную кислоту до перехода окраски раствора из малиновой в бесцветную, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора А содержит 0,2 мг мышьяка;

раствор Б; готовят следующим образом: пипеткой отбирают 25 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеска концентрата и объем аликвотной части испытуемого раствора в зависимости от содержания мышьяка указаны в таблице.

Содержание мышьяка, %	Навеска молибденового концентрата, г	Объем аликвотной части испытуемого раствора для колориметрирования, см³
Св. 0,001 до 0,005	1	Весь объем испытуемого раствора
» 0,005 » 0,01	0,5	То же
» 0,01 » 0,04	1	20
» 0,04 » 0,06	1	10
» 0,06 » 0,08	1	5

3.2.2. Навеску концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ обратной царской водки и накрывают часовым стеклом. Содержимое колбы упаривают до объема 2—3 см³, приливают 10 см³ разбавленной 1:1 серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. Остаток раствора охлаждают, обмывают стенки колбы небольшим количеством воды и еще раз нагревают до выделения паров серной кислоты. К остатку прибавляют 15 см³ воды, нагревают до кипения и раствор переливают в перегонную колбу. В перегонную колбу опускают стеклянные бусы, прибавляют 3 г сернокислого гидразина, 0,5 г бромистого калия и быстро закрывают колбу пробкой с насадкой, другой конец которой соединяют при помощи резиновой пробки с холодильником. В перегонную колбу через капельную воронку приливают 50 см³ соляной кислоты. В приемник предварительно наливают 15—20 см³ воды, а в контрольный приемник — 25—30 см³ воды с добавлением в оба приемника по 2—3 капли пергидроля. Раствор в перегонной колбе перемешивают встряхиванием, затем нагревают до кипения и поддерживают температуру кипения в течение всего времени отгонки. Отгоняют $^2/_3$ объема жидкости, дистиллят хлорида трехвалентного мышьяка переливают из приемников в стакан вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты и упаривают раствор до 50—70 см³. При содержании мышьяка более 0,01 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. При содержании мышьяка 0,01 % раствор упаривают почти досуха и колориметрируют полученный раствор из всей навески. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора в количестве, указанном в таблице, или весь раствор в стакан вместимостью 100 см³, приливают 1 см³ азотной кислоты и раствор упаривают почти досуха, избегая пересушивания. Для полного удаления остатков азотной кислоты стакан с содержимым помещают в сушильный шкаф при 125 °С на 1 ч. Затем стакан с содержимым охлаждают, приливают 1—2 капли раствора едкого натра (50 г/дм³), 4 см³ реактивной смеси, 35—40 см³ горячей воды и раствор кипятят в течение 5 мин. Далее раствор охлаждают, пе-

реводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 656 нм и кювету с толщиной колориметрируемого слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Содержание мышьяка в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

3.3. Обработка результатов — по п. 2.3.

Изменение № 1 ГОСТ 2082.5—81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17.12.86 № 3886 срок введения установлен

с 01.05.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1741.

Раздел 2. По всему тексту после слов «гипофосфит натрия» дополнить словами: «или гипофосфит кальция».

Пункт 2.1. Девятый абзац после ссылки на ГОСТ 200—76 дополнить словами: «или кальций фосфорноватистокислый (гипофосфит) по ГОСТ 11678—75».

Пункт 2.2.1. Первый абзац. Исключить слова: «отмытой четыреххлористым

(Продолжение см. с. 58)

углеродом, прокаленную при температуре до 450 °С»; заменить слова «3 % ного раствора хлорного железа» на «раствора хлорного железа 30 г/дм^3».

Пункт 2 2 2 Первый абзац. Заменить слова «10 % ного раствора хлорного железа» на «раствора хлорного железа 100 г/дм^3»

Пункт 3 1 Шестой, восьмой абзацы Заменить слова «6 н раствора» на «раствор с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм^3», четырнадцатый абзац Исключить слова «0,1 % ный», после слова «раствор» дополнить значением 1 г/дм^3,

пятнадцатый абзац дополнить словами «по ГОСТ 1973—77»

Пункт 3 2 2 Первый абзац Заменить слова «обратной царской водки» на «смесь азотной и соляной кислоты (3 1)»

(ИУС № 3 1987 г)

Изменение № 2 ГОСТ 2082.5—81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка

Утверждено и введено в действ Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 04.10.91 № 1594

Дата введения 01.05.92

Вводная часть. Заменить слова: «при содержании от 0,003» на «при массовой доле от 0,001».

Пункт 2.1. Заменить ссылку: ГОСТ 11678—75 на ТУ 6—09—6278—86;

десятый абзац дополнить словами: «по ГОСТ 1973—77».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,003
Св. 0,010 » 0,040 »	0,003	0,005
» 0,040 » 0,080 »	0,005	0,007

(Продолжение см. с. 22)

Пункт 3.1. Заменить ссылку: ГОСТ 5850 72 на ТУ 6—09—5360—87.

Пункт 3.2.1. Заменить слово: «в таблице» на «в табл. 2», таблицу дополнить словами: «Таблица 2»; головка. Заменить слово: «Содержание» на «Массовая доля».

Пункт 3.2.2. Заменить слова: «При содержании мышьяка» на «При массовой доле мышьяка» (2 раза).

Пункт 3.3 изложить в новой редакции: «3.3. Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,001 до 0,005 включ.	0,001	0,003
Св. 0,005 » 0,010 »	0,001	0,003
» 0,010 » 0,040 »	0,003	0,005
» 0,040 » 0,080 »	0,005	0,007

(ИУС № 1 1992 г.)

gost.e-ecolog.ru