МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СУРЬМА

Методы определения мышьяка

Antimony. Methods for the determination of arsenic

ОКСТУ 1709

ГОСТ 1367.4—83

Взамен ГОСТ 1367.4—76

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6012 дата введения установлена 01.01.85

Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

Настоящий стандарт устанавливает колориметрический метод определения мышьяка от $2 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ % и фотометрический метод определения мышьяка от 0,008 до 4,0 % в сурьме.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 1367.0—83.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции образования мышьяково-молибденовой сини, экстрагируемой изоамиловым спиртом. Предварительно мышьяк отделяют от сурьмы и сопутствующих элементов (кремния, фосфора и др.) экстракцией четыреххлористым углеродом из соляно-сернокислого раствора.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Стаканы кварцевые по ГОСТ 19908—90 вместимостью 50 и 100 см^3.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 1 дм^3.

Воронки делительные вместимостью 25 и 50 см^3.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100 см^3 и 1 дм^3.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 10 и 25 см^3.

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100, 250 и 1000 см^3.

Пипетки с делениями по НТД вместимостью 1, 2 и 5 см^3.

Цилиндры колориметрические стеклянные длиной 200 мм, диаметром 10 мм с притертыми пробками.

Вода бидистиллированная: готовят перегонкой дистиллированной воды в кварцевом перегонном аппарате.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78, 3 моль/дм^3 и 0,5 моль/дм^3 растворы.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 и 1 моль/дм^3 раствор.

Кислота аскорбиновая по НТД, раствор с массовой долей 0,5 %.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой долей 0,5 % (раствор заменяют новым, как только в нем образуется осадок двуокиси марганца).

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

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

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, раствор с массовой долей 0,15 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 10 %.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, 1 моль/дм^3 раствор.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в марте 1989 г. (ИУС 6—89).

gost.e-ecolog.ru

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830—79.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Растворы мышьяка, стандартные.

Раствор А: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора гидроокиси натрия. Затем раствор мышьяка переливают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 1 $см^3$ раствора А приливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают, готовят в день применения.

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мкг мышьяка.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску сурьмы марок Су000, Су0000, Су0000П, Су00000 массой 0,5 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 или 100 $см^3$, приливают 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения навески стакан снимают с плиты и охлаждают при комнатной температуре, а затем в ледяной воде. Не вынимая стакана из посуды с ледяной водой, снимают часовое стекло, приливают 15 $см^3$ четыреххлористого углерода и затем, осторожно перемешивая, приливают небольшими порциями концентрированную соляную кислоту до растворения сульфатов (при этом расходуется примерно 3—4 $см^3$ кислоты). Содержимое стакана выливают в делительную воронку вместимостью 50 $см^3$, смывая стенки стакана концентрированной соляной кислотой (всего употребляется 12 $см^3$ кислоты). Делительную воронку закрывают пробкой и экстрагируют мышьяк, энергично встряхивая воронку в течение 1 мин. После расслаивания жидкостей слой четыреххлористого углерода сливают в другую делительную воронку вместимостью 25 $см^3$ и промывают 5 $см^3$ соляной кислоты, встряхивая воронку в течение нескольких секунд. Через 5 мин слой четыреххлористого углерода сливают в третью делительную воронку вместимостью 25 $см^3$ и проводят реэкстракцию мышьяка 5 $см^3$ воды, встряхивая воронку в течение 1 мин. Отстоявшийся слой четыреххлористого углерода отбрасывают (следует следить за тщательным разделением фаз), а водный экстракт переносят в цилиндр для колориметрирования.

Целесообразно растворение навесок сурьмы и отделение мышьяка экстракцией четыреххлористым углеродом проводить параллельно на нескольких пробах.

После того как водные реэкстракты собраны в цилиндры для колориметрирования в них приливают по каплям раствор перманганата калия до появления слабо-розовой окраски. Через 5 мин также по каплям прибавляют свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания растворов. Затем в цилиндры приливают по 0,5 $см^3$ раствора молибдата аммония, 0,2 $см^3$ раствора сернокислого гидразина, перемешивая содержимое цилиндров после прибавления каждого реактива.

Далее цилиндры с растворами погружают в стакан с кипящей водой и выдерживают 5 мин с момента закипания воды. Затем цилиндры охлаждают, прибавляют 1 $см^3$ или более (в зависимости от содержания мышьяка) изоамилового спирта, перемешивают 10—15 раз и сравнивают окраску отстоявшегося органического слоя с окраской экстрактов шкалы сравнения.

Одновременно проводят три контрольных опыта на реактивы через все стадии анализа.

2.2.2. *Приготовление шкалы растворов сравнения*

В цилиндры одинакового диаметра с притертыми пробками приливают стандартного раствора Б в количестве, соответствующем 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0 мкг мышьяка, доливают бидистиллята до объема 5 $см^3$, подкисляют раствор 2—3 каплями 1 моль/$дм^3$ раствора соляной кислоты, прибавляют по каплям раствор перманганата калия до появления слабо-розовой окраски, затем раствор аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в п. 2.2.1.

Шкалу сравнения готовят одновременно с проведением анализа анализируемых проб.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса мышьяка в растворе анализируемой пробы, мкг;

m_2 — среднее значение массы мышьяка в растворах контрольных опытов, мкг;

m — масса навески сурьмы, г.

2.3.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,000020 до 0,000040 включ.	0,000015	0,000018
Св. 0,000040 » 0,000100 »	0,000020	0,000024
» 0,000100 » 0,000200 »	0,000030	0,000036
» 0,00020 » 0,00040	0,00005	0,00006

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на восстановлении мышьяка до элементарного состояния гипофосфитом натрия и хлоридом олова и 6 моль/дм^3 по соляной кислоте раствора в присутствии меди в качестве катализатора.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа для измерения в видимой области спектра.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336—82 вместимостью 1 дм^3.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 23932—90 вместимостью 50 см^3.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 25, 50 см^3 и 1 дм^3.

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100 см^3.

Пипетки с делениями по НТД вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3.

Воронки стеклянные по ГОСТ 23932—90.

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

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 30 %.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой долей 1 % в соляной кислоте, разбавленной 1:1.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200—76 или кальций фосфорноватистокислый (гипофосфит кальция) по ТУ 6—09—6278—86, раствор с массовой долей 30 % в соляной кислоте, разбавленной 1:1, готовят в день применения.

Олово двухлористое по ТУ 6—09—5384—88, раствор с массовой долей 20 %: 20 г реактива растворяют при кипячении в 50 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают, переливают в мензурку и доливают до объема 100 см^3 водой.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 10 %.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Стандартный раствор мышьяка: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 раствора гидроокиси натрия. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску сурьмы марок Су00, Су0, Су1 и Су2 массой 0,1—0,5 г (см. табл. 2) помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, закрывают воронкой, приливают 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании, постепенно добавляя по каплям перекись водорода до полного растворения навески. Затем оставляют на водяной бане на 5—8 мин для полного разложения перекиси водорода.

Полученный раствор (при анализе сурьмы марок Су00, Су0) переливают в мерную колбу вместимостью 25 см^3, обмывая стенки колбы, в которой разлагали навеску, соляной кислотой (1:1), и доводят объем раствора той же кислотой до 10 см^3.

Таблица 2

Марка сурьмы	Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г	Объем разведения раствора, см^3	Объем аликвотной части раствора, см^3
Су00,Су0	0,01—0,04	0,25	Со всей навески	—
Су1	0,04—0,10	0,50	50	10
Су2	0,1—0,2	0,25	50	10
»	0,2—0,4	0,25	50	5
»	0,4—1,0	0,10	50	5
»	1,0—2,5	0,10	50	2
»	2,5—4,0	0,10	50	1

При анализе сурьмы марок Су1 и Су2 раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки соляной кислотой (1:1). Для колориметрирования отбирают аликвотную часть раствора, равную 2—10 см^3 (см. табл. 1), в мерную колбу вместимостью 25 см^3.

Далее в колбу с раствором сурьмы приливают 2 см^3 раствора сернокислой меди, 1 см^3 раствора двухлористого олова и 5 см^3 раствора гипофосфита натрия или кальция. После добавления каждого реактива раствор перемешивают, доливают соляной кислотой (1:1) до метки и вновь перемешивают. Колбу с раствором погружают на 10 мин в стакан с кипящей водой. Затем колбу вынимают и охлаждают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания около 413 нм и кювету длиной 30 мм. Перед тем как залить раствор в кювету, его необходимо перемешать. Раствором сравнения служит вода.

Одновременно через все стадии анализа проводят два контрольных опыта на реактивы.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью 25 см^3 приливают последовательно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 см^3 стандартного раствора мышьяка, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 и 0,12 мг мышьяка, приливают во все колбы соляную кислоту (1:1) до 10 см^3, 2 см^3 раствора сернокислой меди, 1 см^3 раствора двухлористого олова, 5 см^3 гипофосфита натрия или кальция и далее поступают как указано в 3.2.1.

По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им массовым долям мышьяка строят градуировочный график.

3.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг;

m_2 — среднее значение массы мышьяка в растворах контрольных опытов, мг;

V — общий объем раствора анализируемой пробы, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески сурьмы, г.

3.3.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать абсолютного допускаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,008 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,020 »	0,003	0,004
» 0,020 » 0,050 »	0,005	0,006
» 0,050 » 0,100 »	0,01	0,012
» 0,100 » 0,200 »	0,02	0,024
» 0,20 » 0,50 »	0,04	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,08	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,1	0,2
» 2,0 » 4,0 »	0,2	0,3

(Измененная редакция, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru