УДК 669.15'292—198 : 546.19.06 : 006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВАНАДИЙ

Методы определения мышьяка

Ferrovanadium.
Methods for determination of arsenic

ГОСТ 13217.11—90

(СТ СЭВ 1214—89)

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.07.91 до 01.07.2001

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения мышьяка в феррованадии при массовой доле его от 0,003 до 0,06%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27439.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде порошка с максимальным размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 26201.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании мышьяково-молибденовой гетерополикислоты и последующем восстановлении ее в хлорнокислой среде гидразином или аскорбиновой кислотой до соединения, окрашенного в синий цвет, и измерении оптической плотности раствора.

Мышьяк предварительно отделяют от мешающих элементов в виде треххлористого мышьяка дистилляцией или в виде сульфидатиоацетамидом.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Прибор для отгонки мышьяка любого типа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы 1 : 1 и 1 : 4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 2 : 3.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 3 : 1, готовят перед применением.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

gost.e-ecolog.ru

Кислота хлорная плотностью 1,5 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Калий бромистый по ГОСТ 4160.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм^3.

Натрия пероксид.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

При необходимости его перекристаллизовывают: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см^3 воды при нагревании до 80 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см^3 этилового спирта, перемешивают и через 1 ч осадок под вакуумом отфильтровывают на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 30 см^3 и высушивают на воздухе.

Хлорномолибдатная смесь 1: 5,0 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см^3 воды при нагревании и охлаждают. В стакан вместимостью 1 дм^3 вливают 500 см^3 воды, приливают 230 см^3 хлорной кислоты, перемешивают и постепенно при перемешивании вливают раствор молибденовокислого аммония. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. (Реактив содержит 0,4% триоксида молибдена в растворе хлорной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3.)

Хлорномолибдатная смесь II: 8,1 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см^3 воды. В стакан вместимостью 1 дм^3 вливают 300 см^3 воды, прибавляют 345 см^3 хлорной кислоты и перемешивают. Затем постепенно при перемешивании вливают охлажденный раствор молибденовокислого аммония, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. (Реактив содержит 0,65% триоксида молибдена в растворе хлорной кислоты с молярной концентрацией 3 моль/дм^3.)

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 и раствор с массовой концентрацией 1,5 г/дм^3.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298 или гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

Тиоацетамид, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

При необходимости перекристаллизовывают: 30 г тиоацетамида помещают в стакан вместимостью 250 см^3, наливают 100 см^3 ксилола, нагревают до температуры 90 °С, затем раствор переливают в другой стакан и охлаждают. Эту операцию с новыми порциями ксилола по 100 см^3 проводят 7—8 раз, объединяя порции ксилола в один стакан. Объединенный раствор охлаждают в про-

точной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы тиоацетамида отфильтровывают под вакуумом на фильтр средней плотности, промывают три раза ксилолом и высушивают на воздухе.

Ксилол.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962 или ГОСТ 18300.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм^3.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Мышьяка триоксид.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Стандартные растворы мышьяка

Раствор А: 0,1320 г триоксида мышьяка растворяют в 5 см^3 раствора гидроксида натрия, разбавляют водой до 200 см^3 и прибавляют раствор серной кислоты 1 : 1 до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе А равна 0,0001 г/см^3.

Раствор Б: 20,0 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе Б равна 0,00002 г/см^3.

Раствор В: 25,0 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе В равна 0,000005 г/см^3.

Растворы Б и В готовят перед применением.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Метод отделения мышьяка дистилляцией*

2.3.1.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновую или стеклоуглеродистую чашку или фторопластовый стакан вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 азотной кислоты, 5 см^3 фтористоводородной кислоты, 10 см^3 серной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана или чашки охлаждают, обмывают стенки водой и вновь выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. К охлажденному раствору приливают 15 см^3 соляной кислоты, 50 см^3 теплой воды и растворяют соли. Раствор переливают в дистилляционную колбу, стакан ополаскивают 40 см^3 соляной кислоты и присоединяют ее к основному раствору. Затем в дистилляционную

колбу прибавляют 1 г бромида калия, 2 г сульфата гидразина и медленно отгоняют хлорид мышьяка. Дистиллят собирают в стакан-приемник, куда предварительно наливают 50 см³ воды. Отгонку продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $^2/_3$ первоначального объема раствора.

Дистиллят переливают в стакан вместимостью 300 см³. Стенки приемника ополаскивают 15 см³ раствора азотной кислоты. Небольшим количеством воды ополаскивают прибор для отгонки мышьяка, собирая промывную жидкость в тот же стакан. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, предварительно выпарив его до малого объема при слабом нагревании. Весь раствор или аликвотную часть раствора, согласно табл. 1, выпаривают досуха при слабом нагревании, а затем выдерживают в сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 40 мин.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Объем аликвотной части раствора, см³
От 0,003 до 0,01 включ.	Весь раствор
Св. 0,01 » 0,02 »	50
» 0,02 » 0,05 »	20
» 0,05 » 0,06 »	10

2.3.1.2. К сухому остатку прибавляют 40 см³ хлорномолибдатной смеси 1, 2 см³ раствора сульфата гидразина, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают стенки стакана хлорномолибдатной смесью 1, доливают этой же смесью до метки и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 590 до 700 нм или от 750 до 900 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

2.3.1.3. Для построения градуировочного графика в пять из шести стаканов вместимостью 50 см³ вводят 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00001, 0,00002, 0,00003, 0,00004 и 0,00005 г мышьяка. Во все шесть стаканов прибавляют по 15 см³ раствора азотной кислоты, выпаривают растворы досуха и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 40 мин.

Далее поступают, как указано в п. 2.3.1.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора мышьяка.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график

2.3.2. *Метод отделения мышьяка тиоацетамидом*

2.3.2.1. Навеску пробы, отобранную согласно табл. 2, помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 25 см³ раствора серной кислоты 1 : 4, по каплям азотную кислоту и еще 5 см³ в избыток. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в воде при нагревании. Объем раствора должен быть не менее 150 см³.

Таблица 2

Массовая доля, %	Масса навески пробы, г	Масса мышьяка, в фотометрируемом растворе, мг	Объем стандартного раствора В, см³
От 0,003 до 0,01 включ.	0,5	0,015—0,05	3—10
Св. 0,01 » 0,025 »	0,2	0,02—0,05	4—10
» 0,025 » 0,05 »	0,1	0,025—0,05	5—10
» 0,05 » 0,06 »	0,1	0,05—0,06	10—12

2.3.2.2. При анализе труднорастворимого в кислотах феррованадия навеску пробы, отобранную согласно табл. 2, помещают в никелевый тигель и сплавляют при температуре 700—800 °С с 5—6 г пероксида натрия. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 400 см³ и выщелачивают плав 100 см³ воды. Тигель вынимают и ополаскивают водой. Содержимое стакана кипятят до разрушения пероксида натрия и охлаждают. Для растворения осадка приливают раствор серной кислоты 1 : 1 до pH 1 (по универсальной индикаторной бумаге) и снова нагревают раствор до кипения. Раствор фильтруют через быстрофильтрующий фильтр, уплотненный в конусе фильтробумажной массой, фильтр промывают 10—12 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат переливают в коническую колбу вместимостью 500 см³.

2.3.2.3. К растворам, приготовленным по п. 2.3.2.1 или 2.3.2.2, приливают 10 см³ раствора винной кислоты, серную кислоту из расчета 5 см³ на каждые 150 см³ раствора. Затем в раствор прибавляют 2—3 г сульфата или гидрохлорида гидроксиламина, до полного восстановления железа (по реакции с роданидом аммония). После восстановления железа раствор нагревают до кипения, приливают 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают раствор в течение 10—15 мин при температуре 80—90 °С. Затем прилива-

ют 1 см³ раствора сульфата меди и еще 10 см³ раствора тиоацетамида, оставляют раствор с осадком для коагуляции на 30—40 мин при температуре 80—90 °С и охлаждают.

Через 4 ч осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—7 раз холодной водой.

Осадок на фильтре растворяют в 30 см³ горячей смеси кислот, приливая ее порциями по 10 см³, фильтр промывают 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан вместимостью 100 см³.

2.3.2.4. После растворения сульфидов раствор при слабом нагревании выпаривают до 3—5 см³. Затем приливают 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают до выделения паров хлорной кислоты. Стенки стакана обмывают небольшим количеством воды и вновь выпаривают раствор до выделения паров хлорной кислоты, операцию повторяют дважды.

2.3.2.5. При применении в качестве восстановителя сульфата гидразина соли растворяют при перемешивании в 20 см³ хлорномолибдатной смеси 1 и приливают 1 см³ раствора сульфата гидразина. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 15—20 мин.

Раствор охлаждают переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают колбу раствором хлорномолибдатной смеси 1, доливают этой же смесью до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 590 до 700 нм или от 750 до 900 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

2.3.2.6. Для построения градуировочного графика в стакан вместимостью 400 см³ помещают стандартный раствор В, согласно табл. 2. В один стакан стандартный раствор не помещают.

Во все стаканы приливают по 150 см³ воды, по 5 см³ серной кислоты и нагревают до кипения. Приливают по 10 см³ раствора тиоацетамида и выдерживают в течение 10—15 мин при температуре 80—90 °С. Затем приливают 1 см³ раствора сульфата меди и еще 10 см³ раствора тиоацетамида, оставляют раствор с осадком для коагуляции на 30—40 мин при температуре 80—90 °С и охлаждают. Далее анализ проводят, как указано в пп. 2.3.2.3, 2.3.2.4 и 2.3.2.5.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора мышьяка.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график.

2.3.2.7. При применении в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты соли растворяют при перемешивании в 20 см³ раствора хлорномолибдатной смеси II и приливают 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10—20 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают стенки колбы раствором хлорномолибдатной смеси II, доливают этой же смесью до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 590 до 700 нм или от 750 до 900 нм.

Раствором сравнения служит вода.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

2.3.2.8. Построение градуировочного графика проводят по п. 2.3.2.6 и после охлаждения — по пп. 2.3.2.3; 2.3.2.4 и 2.3.2.7.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

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

m — масса навески пробы или масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли мышьяка приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Погрешность результатов анализа	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 0,003 до 0,005 включ.	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0009
Св. 0,005 » 0,01 »	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001
Св. 0,01 до 0,02 включ.	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002
От 0,02 » 0,05 »	0,007	0,008	0,007	0,008	0,004
» 0,05 » 0,06 »	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции мышьяка при введении раствора в графитовый атомизатор, при длине волны 193,7 нм. Мышьяк предварительно отделяют от мешающих элементов тиоацетамидом.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр со всеми принадлежностями, снабженный графитовым атомизатором.

Реактивы и растворы по п. 2.2.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Анализ проводят по п. 2.3.2.1 или пп. 2.3.2.2 и 2.3.2.3.

3.3.2. После растворения сульфидов по п. 2.3.2.3 к раствору приливают 1 $см^3$ серной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Соли растворяют при нагревании в 20 $см^3$ воды и затем охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают микропипеткой аликвотную часть, равную 0,02 $см^3$, вводят в графитовую кювету и измеряют значение абсорбции с помощью регистрирующего устройства в условиях оптимальных для применяемого прибора при длине волны 193,7 нм.

Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей. После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции раствора пробы находят массовую долю мышьяка в пробе методом градуировочного графика или методом добавок, или методом сравнения со стандартным образцом, с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего стандарта.

3.3.3. Построение градуировочного графика проводят по п. 2.3.2.6 и после охлаждения — по пп. 2.3.2.3 и 2.3.2.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор мышьяка, из значения атомной абсорбции растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им массам мышьяка.

3.3.4. При применении метода добавок к навеске пробы добавляют такое количество стандартного раствора мышьяка, чтобы значение атомной абсорбции раствора пробы с добавлением стандартного раствора составляло не более двухкратного значения атомной абсорбции раствора пробы и находилось в линейном диапазоне градуировочного графика. Далее анализ проводят, как указано в пп. 3.3.1 и 3.3.2.

3.3.5. При применении метода сравнения со стандартным образцом навеску образца проводят через все стадии анализа по пп. 3.3.1 и 3.3.2.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю мышьяка (X_1) в процентах, определяемую методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2}{m} \cdot 100, \qquad (2)$$

где m_2 — масса мышьяка в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, г.

3.4.2. Массовую долю мышьяка (X_2) в процентах, определяемую методом добавок, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_3 \cdot (D - D_1)}{(D_2 - D) \cdot m} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m_3 — масса мышьяка, добавленная к навеске пробы, г;

D — значение атомной абсорбции раствора пробы без добавления стандартного раствора мышьяка;

D_1 — значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта;

D_2 — значение атомной абсорбции раствора пробы с добавлением стандартного раствора;

m — масса навески пробы, г.

3.4.3. Массовую долю мышьяка (X_3) в процентах, определяемую методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{\hat{A} \cdot (D - D_1)}{D_3 - D_1}, \qquad (4)$$

где $\hat{A}$ — аттестованное значение массовой доли мышьяка в стандартном образце, %;

D — значение атомной абсорбции раствора пробы;

D_1 — значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта;

D_3 — значение атомной абсорбции раствора стандартного образца.

3.4.4. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли мышьяка приведены в табл. 3.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Г. Мизин, Т. А. Перфильева, С. И. Ахманаев, Л. М. Клейнер, Г. И. Гусева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 04.05.90 № 1100

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1214—89

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 13217.11—79**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3118—77	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2
ГОСТ 4160—74	2.2
ГОСТ 4165—78	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 4328—77	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 5456—79	2.2
ГОСТ 5817—77	2.2
ГОСТ 5847—74	2.2
ГОСТ 5962—67	2.2
ГОСТ 7298—79	2.2
ГОСТ 10484—78	2.2
ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 26201—84	1.2
ГОСТ 27067—86	2.2
ГОСТ 27349—87	1.1

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Н. Л. Шнайдер*

Сдано в наб. 30.05.90 Подп. в печ. 30.08.90 4,0 усл. п. л. 4,0 усл. кр.-отт. 3,80 уч.-изд. л. Тир. 6000 Цена 75 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1984

gost.e-ecolog.ru