МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.24:546.19.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

Методы определения мышьяка

Nickel.
Methods for the determination of arsenic

ГОСТ 13047.15—81*

Взамен ГОСТ 13047.15—67

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1981 г. № 5501 срок введения установлен с 01.01.82

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения мышьяка при массовой доле его в никеле от 0,0002 до 0,003 %.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2244—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13047.1—81. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГСО или методом добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИСТИЛЛЯЦИИ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, выделении мышьяка соосаждением с гидроокисью железа, дистилляции хлористого мышьяка и последующем фотометрическом определении его в виде молибденовой сини при длине волны 840, 660 или 610 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Аппарат для дистилляции мышьяка.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, перегнанная и раствор 3:2.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, растворы 9 М и 3:2.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78, 3 М раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Аммоний-железо (III) сернокислый по ГОСТ 4208—72, раствор 100 г/дм^3: 10 г соли растворяют при нагревании в 70 см^3 воды и 5 см^3 азотной кислоты. Раствор отфильтровывают и разбавляют водой до 100 см^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный и раствор 1:19.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

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

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, стабилизированная не фосфорной кислотой (фосфорная кислота мешает определению мышьяка), раствор 30 г/дм^3.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★ ** Переиздание (июль 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10—86)*

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Масса пористая, не содержащая мышьяка и окисляющие вещества (стеклянные капилляры, кусочки отмытой пемзы).

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, очищенный следующим образом: 70 г соли растворяют в 400 $см^3$ горячей воды и раствор фильтруют через плотный фильтр. В раствор добавляют 250 $см^3$ этилового спирта и через 2 ч кристаллы отсасывают на фарфоровой фильтрующей воронке. Полученный молибденовокислый аммоний снова растворяют и кристаллизацию повторяют. Кристаллы соли сушат на воздухе.

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

Смесь реакционная гидразин — молибдатный раствор: 50 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония разбавляют водой до 450 $см^3$, прибавляют 35 $см^3$ раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 500 $см^3$. Применяют свежеприготовленный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 1 М раствор.

Мышьяка трехокись, сублимированная.

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,1320 г трехокиси мышьяка растворяют в 5 $см^3$ раствора гидроокиси натрия, добавляют 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ 9 М раствора соляной кислоты и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,2 мг мышьяка.

Раствор Б: 25 $см^3$ раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску никеля массой 5 г при массовой доле мышьяка от 0,0003 до 0,0005 % или 2 г при массовой доле свыше 0,0005 %, помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$ и растворяют в 40 $см^3$ раствора азотной кислоты. Раствор выпаривают до 20—25 $см^3$, затем прибавляют 80 $см^3$ воды, 3 $см^3$ раствора аммоний-железо сернокислое, 1,5 г хлористого аммония, нагревают до 60—70 °С и при перемешивании вливают 100 $см^3$ аммиака. Раствор с осадком оставляют в теплом месте 20—30 мин, а затем осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают горячим раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 25 $см^3$ теплого раствора соляной кислоты 3:2 в стакан, где проводилось осаждение и фильтр промывают теплым раствором той же кислоты. Раствор переносят в колбу для дистилляции вместимостью 250 $см^3$, ополаскивая стакан раствором соляной кислоты 3:2 и дополняя раствор в колбе той же кислотой до 130 $см^3$. Прибавляют несколько кусочков пористой массы, 1,0 г бромистого калия, 3,0 г сернокислого гидразина и колбу присоединяют к дистилляционному прибору. Отгоняют $^2/_3$ первоначального объема. Дистиллят собирают в высокий стакан-приемник вместимостью 100 $см^3$, содержащий 35 $см^3$ раствора перекиси водорода. К дистилляту прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Потом стакан переносят в сушильный шкаф и сушат при 130 °С в течение 1 ч. К охлажденному остатку добавляют 20 $см^3$ реакционной смеси, накрывают часовым стеклом и нагревают в течение 10 мин на кипящей водяной бане. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доливают реакционной смесью до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 840, 660 или 610 нм.

Раствором сравнения служит объединенный раствор контрольных опытов.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 150 $см^3$ отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 и 0,06 мг мышьяка. Во все стаканы наливают по 5 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают на кипящей водяной бане досуха, затем сушат в течение 1 ч в сушильном шкафу при 130 °С и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий мышьяк.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим массовым концентрациям мышьяка строят градуировочный график.

2.3.1, 2.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где m — масса мышьяка в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески никеля, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0003 до 0,0004	0,00012
Св. 0,0004 » 0,0008	0,0002
» 0,0008 » 0,003	0,0004

3. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, осаждении мышьяка с гидроокисью железа, экстракции йодидного комплекса и фотометрическом определении мышьяка в виде молибденовой сини при длине волны 840, 660 или 610 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, перегнанная, раствор 3:2.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78, растворы 1:3, 3 М, 1:15.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, плотностью 1,19 г/см^3 и 9 М раствор, очищенные от мышьяка следующим образом: 10,0 г йодистого калия растворяют в 500 см^3 соляной кислоты. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, прибавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Органический слой после отстаивания отбрасывают, прибавляют еще 25 см^3 четыреххлористого углерода, снова встряхивают 2 мин и отбрасывают органический слой. Очистку кислоты проводят в день применения. Из очищенной кислоты готовят 9 М раствор соляной кислоты.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный.

Аммоний молибденовокислый перекристаллизованный, раствор 10 г/дм^3 в 3 М растворе серной кислоты.

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

Гидразин-молибдатный раствор, готовят следующим образом: к 50 см^3 раствора молибденовокислого аммония прибавляют 5 см^3 раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см^3. Раствор готовят перед применением.

Аммоний-железо (III) сернокислый по ГОСТ 4208—72, раствор 100 г/дм^3: 10,0 г соли растворяют при нагревании в 70 см^3 воды и 5 см^3 азотной кислоты, отфильтровывают и разбавляют водой до 100 см^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 0,006 М раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, перегнанный.

Раствор сернокислого титана: 2,0 г титана растворяют в 40 см^3 раствора серной кислоты 1:3 в колбе Кьельдаля с обратным холодильником, после растворения добавляют раствор серной кислоты 1:15 до 1000 см^3.

Титан треххлористый по ТУ 6—09—01—756—88, примерно раствор 400 г/дм^3.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 1 М раствор; хранят в полиэтиленовом сосуде.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Титан губчатый по ГОСТ 17746—79.

Мышьяк трехокись, сублимированная.

Стандартные растворы мышьяка по п. 2.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску никеля массой 3 г, при массовой доле до 0,001 % мышьяка, или 1 г, при массовой доле свыше 0,001 %, помещают в стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют при нагревании в 30 см^3 раствора азотной кислоты. К раствору прибавляют около 100 см^3 воды, 1 см^3 раствора сернокислого аммоний-железа, нагревают до 60—70 °С и медленно вливают в стакан вместимостью 500 см^3, в котором находится 100 см^3 аммиака и около 1,5 г хлористого аммония. Оставляют стакан в теплом месте на 20—30 мин и отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности. Осадок промывают горячей водой и растворяют в 20 см^3 раствора соляной кислоты, собирают фильтрат в стакан, в котором велось осаждение.

Для восстановления железа и мышьяка в стакан прибавляют по каплям раствор сернокислого титана или раствор треххлористого титана до устойчивой слабо-фиолетовой окраски. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, приливают трехкратный объем раствора соляной кислоты, добавляют 30 см^3 четыреххлористого углерода и экстрагируют в течение 2 мин. Органический слой сливают в другую делительную воронку, в первую добавляют 15 см^3 четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию еще раз. Соединенные органические экстракты промывают 20 см^3 раствора соляной кислоты в течение 30 с, затем к органическому слою приливают 15 см^3 воды и проводят реэкстракцию мышьяка в течение 2 мин. Затем отделяют органический слой и повторяют реэкстракцию в тех же условиях. Водные слои сливают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски, которую затем разрушают, добавляя по каплям раствор сернокислого гидразина. К полученному раствору добавляют 8 см^3 гидразин-молибдатного раствора и помещают в колбу на кипящую водяную баню. Спустя 10—15 мин раствор охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают раствор и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 840, 660 или 610 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду. Массу мышьяка находят по градуировочному графику.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи мерных колб вместимостью 50 см^3 отбирают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 см^3 стандартного раствора Б, что составляет 0,005; 0,01; 0,015; 0,020; 0,025 и 0,030 мг мышьяка, добавляют воду до 40 см^3, прибавляют все реактивы в том же порядке, как указано в п. 3.3.1, нагревают на водяной бане и измеряют оптическую плотность. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий мышьяка.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим массовым концентрациям мышьяка строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

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

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

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

m_2 — масса мышьяка в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески никеля, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 27.07.99. Подписано в печать 23.08.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,57.
Тираж 132 экз. С 3535. Зак. 686.

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

gost.e-ecolog.ru