УДК 669.25 : 546.19.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОБАЛЬТ

Метод определения мышьяка

COBALT
Method for the determination of arsenic

ГОСТ 741.9—80

Взамен
ГОСТ 741.9—69

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 7 января 1980 г. № 48 срок действия установлен

с 01.07. 1981 г.
до 01.07. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения мышьяка от 0,0001 до 0,01%.

Сущность метода заключается в фотометрическом определении мышьяка по комплексу молибденовой сини. Мышьяк предварительно выделяют осаждением его аммиаком совместно с гидроокисью железа и последующей экстракцией мышьяка четыреххлористым углеродом.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 741.0—80.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, плотностью 1,38 г/см^3 и разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 3, 1, 6 н. и 10%-ный растворы.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, плотностью 1,19 г/см^3 и разбавленная 1 : 1; 9 н. раствор.

Кислоту очищают от мышьяка следующим образом: в 500 мл соляной кислоты растворяют 10 г йодистого калия. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 1 л, прибавляют 25 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

Органический слой после отстаивания отбрасывают. Прибавляют еще 25 мл четыреххлористого углерода, вторично встряхивают 2 мин и вновь отбрасывают органический слой. Очистку кислоты проводят в день применения.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 1%-ный раствор в 6 н. серной кислоте. Молибденовокислый аммоний дважды перекристаллизовывают из спиртового раствора: 70 г соли растворяют в 400 мл горячей воды и дважды фильтруют через плотный фильтр. К раствору добавляют 250 мл этилового спирта и после 1 ч отстаивания кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный молибденовокислый аммоний растворяют и снова перекристаллизовывают. Кристаллы отфильтровывают, промывают несколько раз водой со спиртом и высушивают на воздухе.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, 0,15%-ный раствор.

Гидразин молибдатный раствор: к 50 мл 1%-ного раствора молибденовокислого аммония в 6 н. растворе серной кислоты прибавляют 5 мл 0,15%-ного раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 100 мл. Раствор готовят перед применением.

Квасцы железоаммонийные (железо III-аммоний сернокислый) по ГОСТ 4205—77, 10%-ный раствор: 10 г соли растворяют при нагревании в 70 мл воды и 5 мл азотной кислоты, отфильтровывают и разбавляют водой до 100 мл.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76, насыщенный раствор.

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

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 0,03 н. раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, перегнанный.

Титан металлический.

Раствор сернокислого титана: 2 г металлического титана растворяют в 40 мл серной кислоты, разбавленной 1:3, в колбе Кьельдаля с обратным холодильником и разбавляют 10%-ным раствором серной кислоты до 1 л. Раствор хранят в атмосфере углекислого газа.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,0266 г возогнанного мышьяковистого ангидрида растворяют в 2 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой, приливают 3 мл 1 н. раствора серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 0,1 мг мышьяка.

Раствор Б: 10 мл раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску кобальта растворяют при нагревании в азотной кислоте, разбавленной 1 : 1. Величина навески и количество азотной кислоты в зависимости от массовой доли мышьяка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, мл
От 0,0001 до 0,0003	10	70
Св. 0,0003 „ 0,0005	5	60
„ 0,0005 „ 0,001	3	50
„ 0,001 „ 0,002	1	30
„ 0,002 „ 0,005	0,5	25
„ 0,005 „ 0,01	0,25	25

Растворение проводят в стаканах вместимостью 500 мл. После растворения навески объем раствора доводят водой до 300 мл, приливают 1 мл железоаммонийных квасцов и осаждают мышьяк и железо насыщенным раствором углекислого натрия при pH 3,5—4. Раствор с осадком доводят до кипения и оставляют в теплом месте на 40 мин для коагуляции.

Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлористого аммония и переосаждают гидроокиси аммиаком. Выпавший осадок отстаивают в теплом месте 30 мин, отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в 25 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, собирая фильтрат в стакан, в котором велось осаждение. Для восстановления железа и мышьяка в стакан прибавляют по каплям раствор сернокислого титана до обесцвечивания раствора и 1—2 капли в избыток.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, приливают трехкратный объем очищенной концентрированной соляной кислоты, добавляют 30 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют в течение 2 мин. Органический слой сливают в другую делительную воронку, а в первую добавляют 15 мл четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию.

Объединенные органические экстракты промывают в течение 20 с 20 мл 9 н. раствора соляной кислоты, а затем к органическому слою приливают 15 мл воды и проводят реэкстракцию

мышьяка в течение 2 мин. После этого отделяют органический слой и повторяют реэкстракцию в тех же условиях. Водные слои сливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют по каплям 0,03 н. раствор перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски, которую затем разрушают, приливая из капельницы 0,15%-ный раствор сернокислого гидразина. Затем добавляют 4 мл свежеприготовленного гидразинмолибдатного раствора и помещают колбу в кипящую водяную баню на 15 мин.

Затем раствор охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при длине волны 610 нм и оптимальной толщине слоя. Раствором сравнения служит бидистиллированная вода.

Одновременно с пробой проводят контрольный опыт. Из найденного значения оптической плотности анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Содержание мышьяка находят по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл микробюреткой отмеряют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025; 0,003 мг мышьяка, разбавляют водой до 40 мл и прибавляют все реактивы в том же порядке, как указано в п. 3.1.

По найденным значениям оптических плотностей растворов строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

m — масса навески кобальта, г.

4.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемые расхождения, отн. %
От 0,0001 до 0,0006	15
Св. 0,0006 „ 0,01	10

Изменение № 1 ГОСТ 741.9—80 *Кобальт. Метод определения мышьяка*

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09.01.86 № 54 срок введения установлен

с 01.07.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицы: мл на см^3, л на дм^3.

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 741.0—80 на ГОСТ 741.1—80.

Раздел 2. Третий абзац изложить в новой редакции: «Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:3 и 1:10, растворы 0,5 и 3 М»;

заменить слова: 9 н. на 9 М; «1 %-ный раствор в 6 н. серной кислоте» на «раствор 10 г/дм^3 в растворе серной кислоты 3 М»; «0,15 %-ный раствор» на «раствор 1,5 г/дм^3»;

десятый абзац. Исключить слова: «1 %-ного», 6 н., «0,15 %-ного»;

одиннадцатый абзац. Заменить слова: «10 %-ный раствор» на «раствор 100 г/дм^3»; 1 н. на 1 М; 0,03 н. на 0,06 М;

после слов «по ГОСТ 3773—72» дополнить словами: «раствор 20 г/дм^3»;

заменить слова и ссылку: «10 %-ным раствором серной кислоты» на «раствор серной кислоты 1:10»; «1 н. раствора гидроокиси натрия» на «раствора гидроокиси натрия»; «1 н. раствора серной кислоты» на «0,5 М раствора серной кислоты», ГОСТ 5962—67 на ГОСТ 18300—72.

Пункт 3.1. Третий абзац. Исключить слова: «2 %-ным»;

(Продолжение см. с. 80)

заменить слова: 9 н. на 9 М; исключить слова: 0,03 н. «0,15 %-ный».

Пункт 3.2. Первый абзац изложить в новой редакции: «В мерные колбы вместимостью 50 см³ отмеряют 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0, 2,5; 3,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025; 0,003 мг мышьяка, разбавляют водой до 40 см³ и прибавляют все реактивы в том же порядке, как указано в п. 3.1. Из значений оптической плотности стандартного раствора вычитают значение оптической плотности раствора, не содержащего мышьяк».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0001 до 0,0003 включ.	0,00006
Св. 0,0003 » 0,0006 »	0,00012
» 0,0006 » 0,0012 »	0,00024
» 0,0012 » 0,003 »	0,0005
» 0,003 » 0,006 »	0,001
» 0,006 » 0,012 »	0,002

(ИУС № 5 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 741.9—80 Кобальт. Метод определения мышьяка

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.11.91 № 1800

Дата введения 01.05.92

Вводная часть. Второй абзац изложить в новой редакции: «Метод основан на измерении светопоглощения синей формы мышьяк-молибденового комплекса при длине волны 610 нм после предварительного отделения мышьяка соосаждением с гидроксидом железа и экстракции йодидного комплекса четыреххлористым углеродом».

Раздел 2. Первый абзац дополнить словами: «любого типа»;

заменить ссылку: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84;

четвертый абзац изложить в новой редакции: «Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, растворы 1 : 1 и 9 М; кислота соляная очищенная от мышьяка и содержащая 20 г/дм^3 калия йодистого»;

десятый, одиннадцатый абзацы изложить в новой редакции: «Гидразин — молибдатный раствор: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 50 см^3 раствора молибденово-кислого аммония, приливают 5 см^3 раствора серно-кислого аммония и доливают до метки водой.

Порошок железный по ГОСТ 9849—86»;

дополнить абзацами (после одиннадцатого): «Порошок железный по ГОСТ 9849—86.

Раствор азотно-кислого железа: 1,00 г железного порошка растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доливают до метки водой.

1 см^3 раствора содержит $1 \cdot 10^{-2}$ г железа»;

заменить слова: «Титан металлический» на «Титан треххлористый по ТУ 6—09—01—756—88»;

девятнадцатый абзац исключить;

заменить слова: «Ангидрид мышьяковистый» на «Оксид мышьяка As (III);

абзацы после слов «Стандартные растворы мышьяка (растворы А и Б)» изложить в новой редакции: «Раствор А: 0,1320 г оксида мышьяка As (III) растворяют в 5 см^3 раствора гидроксида натрия, разбавляют водой до объема 50 см^3, приливают 6 см^3 0,5 М раствора серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доливают до метки водой.

1 см^3 раствора А содержит $2 \cdot 10^{-4}$ г мышьяка.

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

1 см^3 раствора Б содержит $1 \cdot 10^{-5}$ г мышьяка».

Пункт 3.1. Заменить слова: «Навеску кобальта растворяют при нагревании в азотной кислоте, разбавленной 1 : 1» на «Навеску кобальта растворяют в растворе азотной кислоты при нагревании»;

второй абзац. Заменить слова: «железоаммонийных квасцов» на «раствора азотно-кислого железа»; «мышьяк и железо» на «гидроксид железа раствором аммиака или»;

третий абзац. Заменить слова: «гидроокиси» на «гидроксиды», «серно-кислого титана» на «треххлористого титана»;

шестой абзац изложить в новой редакции: «Раствор охлаждают, доливают до метки водой и измеряют светопоглощение раствора при длине волны 610 нм. В качестве раствора сравнения используют воду»;

седьмой абзац. Заменить слова: «оптической плотности» на «светопоглощения»;

восьмой абзац изложить в новой редакции: «Массу мышьяка в анализируемом растворе находят по градуировочному графику с поправкой на массу мышьяка в растворе контрольного опыта».

(Продолжение см. с. 44)

Пункты 3.2, 4.2 изложить в новой редакции: «3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ отбирают 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030) · 10^{-3} г мышьяка, разбавляют водой до 40 см³ и далее в соответствии с разд. 3.

По полученным значениям светопоглощения и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений, характеризующие сходимость метода (*d*), и результатов двух анализов, характеризующие воспроизводимость метода (*D*), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	d	*D*
От 0,0001 до 0,0003 включ.	0,00006	0,00009
Св. 0,0003 » 0,0006 »	0,0001	0,0001
» 0,0006 » 0,0012 »	0,0002	0,0002
» 0,0012 » 0,0030 »	0,0005	0,0006
» 0,003 » 0,006 »	0,001	0,001
» 0,006 » 0,010 »	0,002	0,002

(ИУС № 2 1992 г.)