

СУРЬМА**Методы определения мышьяка**

Antimony. Methods for the determination of arsenic

**ГОСТ
1367.4-83**Взамен
ГОСТ 1367.4-76

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 декабря 1983 г. № 6012 срок действия установлен**с 01.01.85
до 01.01.90****Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

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 19908-80 вместимостью 50 и 100 см³.

Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 дм³.

Воронки делительные вместимостью 25 и 50 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ и 1 дм³.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



Цилиндры мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 10 и 25 см³.

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100, 250 и 1000 см³.

Пипетки с делениями по ГОСТ 20292—74 вместимостью 1,2 и 5 см³.

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 М и 0,5 М растворы.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77 и 1 М раствор.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—76, 0,5 %-ный раствор.

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

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78 перекристаллизованый, 1 %-ный раствор в 3 М растворе серной кислоты.

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10 %-ный раствор.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, 1 М раствор.

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 см³, приливают 10 см³ раствора гидроокиси натрия. Затем раствор мышьяка переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг мышьяка.

Раствор Б: 1 см³ раствора А приливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают, готовят в день применения.

1 см³ раствора Б содержит 1 мкг мышьяка.

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 см³, приливают 5 см³ 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 см³ четыреххлористого углерода и затем, осто-

рожно перемешивая, приливают небольшими порциями концентрированную соляную кислоту до растворения сульфатов (при этом расходуется примерно 3—4 см³ кислоты). Содержимое стакана выливают в делительную воронку вместимостью 50 см³, смывая стенки стакана концентрированной соляной кислотой (всего употребляется 12 см³ 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 см³ и промывают 5 см³ соляной кислоты, встряхивая воронку в течение нескольких секунд. Через 5 мин слой четыреххлористого углерода сливают в третью делительную воронку вместимостью 25 см³ и проводят реэкстракцию мышьяка 5 см³ 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 см³ раствора молибдата аммония, 0,2 см³ раствора сернистого 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 см³ 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 см³, подкисляют раствор 2—3 каплями 1 М-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.

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. Абсолютные допускаемые расхождения большего и меньшего из двух результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,00002 до 0,00004 включ.	0,000015
Св. 0,00004 » 0,0001 »	0,00002
» 0,0001 » 0,0002 »	0,00003
» 0,0002 » 0,0004	0,00005

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на восстановлении мышьяка до элементарного состояния гипофосфитом натрия и хлоридом олова из 6 М 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 дм³.

Колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 10394—72 вместимостью 50 см³.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74 вместимостью 25, 50 см³ и 1 дм³.

Мензурки по ГОСТ 1770—74 вместимостью 100 см³.

Пипетки с делениями по ГОСТ 20292—74 вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613—75.

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

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Медь сернистая по ГОСТ 4165—78, 1 %-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:1.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200—76 или кальций фосфорноватистокислый (гипофосфит кальция) по ГОСТ 11678—75, 30 %-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:1, готовят в день применения.

Олово двуххлористое по ГОСТ 36—78, 20 %-ный раствор: 20 г реактива растворяют при кипячении в 50 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают, переливают в мензурку и доливают до объема 100 см³ водой.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 10 %-ный раствор.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Стандартный раствор мышьяка: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора гидроокиси натрия. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг мышьяка.

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 см³, закрывают воронкой, приливают 5 см³ концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании, постепенно добавляя по каплям перекись водорода до полного растворения навески.

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		10
Су2	0,1—0,2	0,25		50
»	0,2—0,4	0,25		50
»	0,4—1,0	0,10		50
»	1,0—2,5	0,10		50
»	2,5—4,0	0,10	50	1

Полученный раствор (при анализе сурьмы марок Су00, Су0) переливают в мерную колбу вместимостью 25 см³, обмывая стенки колбы, в которой разлагали навеску, соляной кислотой (1:1), и доводят объем раствора той же кислотой до 10 см³.

При анализе сурьмы марок Су1 и Су2 раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки соляной кислотой (1:1). Для колориметрирования отбира-

ют аликвотную часть раствора, равную 2—10 см³ (см. табл. 1), в мерную колбу вместимостью 25 см³.

Далее в колбу с раствором сурьмы приливают 2 см³ раствора сернистой меди, 1 см³ раствора двухлористого олова и 5 см³ 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.

3.2.2. Построение градуировочного графика

В шесть из семи мерных колб вместимостью 25 см³ приливают последовательно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 см³ 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 см³, 2 см³ раствора сернистой меди, 1 см³ раствора двухлористого олова, 5 см³ 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, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески сурьмы, г.

3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения большего и меньшего из двух результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать величин допускаемых расхождений, приведенных в табл. 3.

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,008 до 0,01 включ.	0,002
Св. 0,01 » 0,02 »	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,04
» 0,5 » 1,0 »	0,08
» 1,0 » 2 »	0,1
» 2 » 4 »	0,2

Изменение № 1 ГОСТ 1367.4—83 Сурьма. Методы определения мышьяка

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.03.89 № 624

Дата введения 01.01.90

По всему тексту стандарта заменить обозначение: М на моль/дм³.

Пункт 2.1. Заменить слова и ссылку: «0,5%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,5 % (2 раза); «1%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %»; «0,15%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,15 %»; «10%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; ГОСТ 4815—76 на ИТД.

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Разность двух результатов параллельных определений и разность двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать абсолютного допуссаемого расхождения сходимости и воспроизводимости, приведенных в табл. 1.

(Продолжение см. с. 82)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.4—83)

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	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

Пункт 3.1. Заменить слова и ссылки: «30%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 30 %» (2 раза); «1%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 1 %»; «20%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 20 %»; «10%-ный раствор» на «раствор с массовой долей 10 %»; ГОСТ 10394—72 и ГОСТ 8613—75 на ГОСТ 23932—79; ГОСТ 11678—75 на ТУ 6—09—6278—86; ГОСТ 36—78 на ТУ 6—09—5384—88.

(Продолжение см. с. 83)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.4—83)

Пункт 3.2.1. Первый абзац дополнить словами: «Затем оставляют на водяной бане на 5—8 мин для полного разложения перекиси водорода».

Пункт 3.3.2 изложить в новой редакции: «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.

(Продолжение см. с. 84)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1367.4—83)

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	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

(ИУС № 6 1989 г.)