

КОНЦЕНТРАТЫ МОЛИБДЕНОВЫЕ**Методы определения мышьяка**

Molibdenum concentrates.
Methods for the determination
of arsenic content

ГОСТ
2082.5—81

Взамен
ГОСТ 2082.5—71

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1196 срок действия установлен

с 01.01. 1982 г.

до 01.07. 1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на молибденовые концентраты и устанавливает фотоколориметрические методы определения мышьяка (при содержании от 0,003 до 0,08 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 2082.0—81.

**2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА
С ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ**

Метод основан на восстановлении мышьяка до металлического состояния гипофосфитом натрия в солянокислой среде (1:1) при нагревании после выделения с гидроокисью железа аммиаком. Мышьяк в коллоидной форме окрашивает раствор в коричневый цвет.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр любого типа.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Натрий гидроксид (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, растворы 50 г/дм³ и 100 г/дм³.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, растворы 30 г/дм³ и 100 г/дм³.

Медь (II) серноокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор 20 г/дм³ в соляной кислоте 1:1.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит) по ГОСТ 200—76, свежеприготовленный раствор 200 г/дм³ в соляной кислоте 1:1, отфильтрованный.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А; готовят следующим образом: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия (100 г/дм³) и нагревают до растворения. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина, затем разбавленную 1:3 соляную кислоту до перехода окраски раствора из малиновой в бесцветную, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор устойчив в течение года.

1 см³ раствора А содержит 0,2 мг мышьяка;

раствор Б; готовят следующим образом: пипеткой отбирают 5 см³ раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску концентрата массой 0,25 г, отмытой четыреххлористым углеродом, прокаленную при температуре до 450 °С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ азотной кислоты и накрывают часовым стеклом. Содержимое колбы нагревают до прекращения выделения окислов азота, снимают часовое стекло, обмывают его над колбой. Затем приливают 10 см³ соляной кислоты и снова упаривают до небольшого объема 3—5 см³. Обработку соляной кислотой повторяют. К остатку приливают 100 см³ дистиллированной воды и кипятят раствор. Не отфильтровывая нерастворимый остаток, к раствору прибавляют 1,5 см³ 3 %-ного раствора хлорного железа. Осторожно осаждают гидроксидами аммиака 1:1 (можно использовать гидроксидами при определении молибдена), кипятят и оставляют на теплой плите на 15—20 мин для полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 6—8 раз горячей водой, содержащей 1—2 см³ аммиака в 100 см³ воды и хлористого аммония 0,5 г в 100 см³ воды, и смывают с неразвернутого фильтра небольшим количеством воды обратно в колбу, в которой проводилось осаждение. К осадку в колбе приливают 3—5 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты и снова приливают аммиак до выпадения гидроокисей. Осадок отфильт-

ровывают на тот же фильтр, промывают, как указано выше. Фильтраты отбрасывают. Воронки с осадком переносят в колбы, в которых велось разложение, и растворяют осадки горячей разбавленной 1:1 соляной кислотой. Затем фильтрат переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, доливают до метки соляной кислотой той же концентрации и перемешивают.

Испытуемые растворы отбирают пипеткой по 10 см³ в цилиндры или мерные колбы вместимостью 25 см³. Затем добавляют в испытуемые растворы по 2 см³ раствора сернокислой меди и по 5 см³ раствора гипофосфита натрия, доливают до объема 25 см³ разбавленной 1:1 соляной кислотой. Растворы тщательно перемешивают и ставят на горячую водяную баню, нагревают в течение 25—30 мин до полной коагуляции мышьяка. После охлаждения растворы сравнивают со стандартными на экране с матовым стеклом или фотометрируют. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 413 нм и кювету с толщиной колориметрируемого слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Содержание мышьяка в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

2.2.2. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 25 см³ или цилиндры отбирают стандартный раствор Б мышьяка от 1 до 5 см³ с интервалом в 1 см³. Прибавляют к стандартным растворам по 2 капли 10 %-ного раствора хлорного железа, концентрированную соляную кислоту от 1 до 5 см³ и доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до объема 10 см³. В один из цилиндров или в одну из мерных колб стандартный раствор не вносят. Затем приливают по 2 см³ раствора сернокислой меди и по 5 см³ раствора гипофосфита натрия и доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до объема 25 см³.

Далее поступают, как указано в п. 2.2.1. Раствором сравнения служит раствор, в который стандартный раствор мышьяка не вводили.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям мышьяка строят градуировочный график.

2.3 Обработка результатов

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

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000} ,$$

где C — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, мг;

V — объем испытуемого раствора в мерном цилиндре, см³;

m — масса навески концентрата, г;

V_1 — объем аликвотной части испытуемого раствора, взятый для колориметрирования, см³.

2.3.2. Расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,005 до 0,01	0,001
Св. 0,01 » 0,04	0,003
» 0,04 » 0,08	0,005

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА С СЕРНОКИСЛЫМ ГИДРАЗИНОМ

Метод основан на образовании желтого мышьяковолибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в сернокислом растворе до молибденовой сини. От сопутствующих элементов мышьяк отделяют дистилляцией его из солянокислого раствора в присутствии восстановителя — сернокисло гидразина.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы
Фотоэлектроколориметр.

Установка для дистилляции треххлористого мышьяка (см. чертеж).

Сушильный шкаф с терморегулятором.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 6 н. раствор.

Смесь азотной и соляной кислот (3:1).

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор 10 г/дм³ в 6 н. растворе серной кислоты.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—75, раствор 1,5 г/дм³.

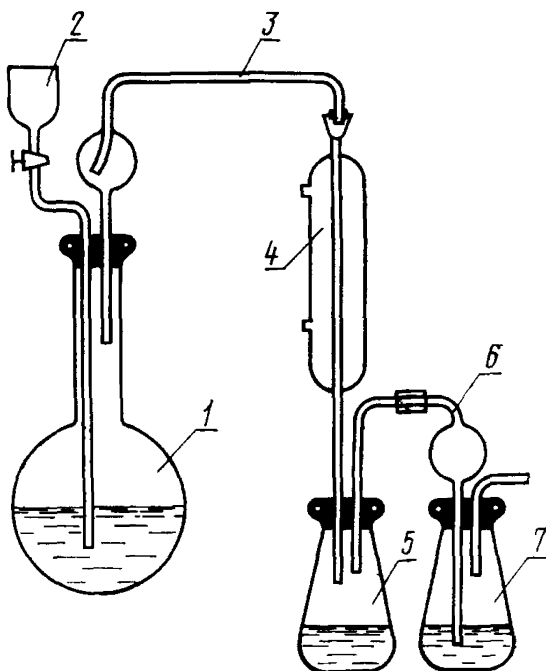
Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроокись (натр едкий) по ГОСТ 4328—77, растворы 50 г/дм³ и 100 г/дм³.

Реактивная смесь; готовят перед применением следующим образом: к 25 см³ раствора молибденовокислого аммония прибавляют 2,5 см³ раствора сернокисло гидразина, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, 0,1 %-ный спиртовой раствор.

Установка для дистилляции треххлористого мышьяка



1—перегонная колба; 2—капельная воронка; 3—насадка с брызгоулавливателем; 4—холодильник; 5—приемник; 6—отводная трубка с шариком; 7—контрольный приемник

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А; готовят следующим образом: 0,132 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора едкого натра (100 г/дм³) и нагревают до растворения. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина, затем разбавленную 1:3 соляную кислоту до перехода окраски раствора из малиновой в бесцветную, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,2 мг мышьяка;

раствор Б; готовят следующим образом: пипеткой отбирают 25 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг мышьяка.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеска концентрата и объем аликвотной части испытуемого раствора в зависимости от содержания мышьяка указаны в таблице.

Содержание мышьяка, %	Навеска молибденового концентрата, г	Объем аликвотной части испытуемого раствора для колориметрирования, см ³
Св. 0,001 до 0,005	1	Весь объем испытуемого раствора
» 0,005 » 0,01	0,5	То же
» 0,01 » 0,04	1	20
» 0,04 » 0,06	1	10
» 0,06 » 0,03	1	5

3.2.2. Навеску концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ обратной царской водки и накрывают часовым стеклом. Содержимое колбы упаривают до объема 2—3 см³, приливают 10 см³ разбавленной 1:1 серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. Остаток раствора охлаждают, обмывают стенки колбы небольшим количеством воды и еще раз нагревают до выделения паров серной кислоты. К остатку прибавляют 15 см³ воды, нагревают до кипения и раствор переливают в перегонную колбу. В перегонную колбу опускают стеклянные бусы, прибавляют 3 г сернокислого гидразина, 0,5 г бромистого калия и быстро закрывают колбу пробкой с насадкой, другой конец которой соединяют при помощи резиновой пробки с холодильником. В перегонную колбу через капельную воронку приливают 50 см³ соляной кислоты. В приемник предварительно наливают 15—20 см³ воды, а в контрольный приемник — 25—30 см³ воды с добавлением в оба приемника по 2—3 капли пергидроля. Раствор в перегонной колбе перемешивают встряхиванием, затем нагревают до кипения и поддерживают температуру кипения в течение всего времени отгонки. Отгоняют $\frac{2}{3}$ объема жидкости, дистиллят хлорида трехвалентного мышьяка переливают из приемников в стакан вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты и упаривают раствор до 50—70 см³. При содержании мышьяка более 0,01 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. При содержании мышьяка 0,01 % раствор упаривают почти досуха и колориметрируют полученный раствор из всей навески. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора в количестве, указанном в таблице, или весь раствор в стакан вместимостью 100 см³, приливают 1 см³ азотной кислоты и раствор упаривают почти досуха, избегая пересушивания. Для полного удаления остатков азотной кислоты стакан с содержимым помещают в сушильный шкаф при 125 °С на 1 ч. Затем стакан с содержимым охлаждают, приливают 1—2 капли раствора едкого натра (50 г/дм³), 4 см³ реактивной смеси, 35—40 см³ горячей воды и раствор кипятят в течение 5 мин. Далее раствор охлаждают, пе-

реводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 656 нм и кювету с толщиной колориметрируемого слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Содержание мышьяка в миллиграммах устанавливают по градуировочному графику.

3.3. Обработка результатов — по п. 2.3.

Изменение № 1 ГОСТ 2082.5—81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17.12.86 № 3886 срок введения установлен

с 01.05.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1741.

Раздел 2. По всему тексту после слов «гипофосфит натрия» дополнить словами: «или гипофосфит кальция».

Пункт 2.1. Девятый абзац после ссылки на ГОСТ 200—76 дополнить словами: «или кальций фосфорноватистокислый (гипофосфит) по ГОСТ 11678—75».

Пункт 2.2.1. Первый абзац. Исключить слова: «отмытой четыреххлористым

(Продолжение см. с. 58)

углеродом, прокаленную при температуре до 450 °С»; заменить слова «3 % ного раствора хлорного железа» на «раствора хлорного железа 30 г/дм³».

Пункт 2 2 2 Первый абзац. Заменить слова «10 % ного раствора хлорного железа» на «раствора хлорного железа 100 г/дм³»

Пункт 3 1 Шестой, восьмой абзацы Заменить слова «6 н раствора» на «раствор с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³», четырнадцатый абзац Исключить слова «0,1 % ный», после слова «раствор» дополнить значением 1 г/дм³,

пятнадцатый абзац дополнить словами «по ГОСТ 1973—77»

Пункт 3 2 2 Первый абзац Заменить слова «обратной царской водки» на «смесь азотной и соляной кислоты (3 1)»

(ИУС № 3 1987 г)

Изменение № 2 ГОСТ 2082.5—81 Концентраты молибденовые. Методы определения мышьяка

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 04.10.91 № 1594

Дата введения 01.05.92

Вводная часть. Заменить слова: «при содержании от 0,003» на «при массовой доле от 0,001».

Пункт 2.1. Заменить ссылку: ГОСТ 11678—75 на ТУ 6—09—6278—86; десятый абзац дополнить словами: «по ГОСТ 1973—77».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,005 до 0,010 включ.	0,031	0,003
Св. 0,010 » 0,040 »	0,003	0,005
» 0,040 » 0,080 »	0,005	0,007

(Продолжение см. с. 22)

Пункт 3.1. Заменить ссылку: ГОСТ 5850 72 на ТУ 6—09—5360—87.

Пункт 3.2.1. Заменить слово: «в таблице» на «в табл. 2», таблицу дополнить словами: «Таблица 2»; головка. Заменить слово: «Содержание» на «Массовая доля».

Пункт 3.2.2. Заменить слова: «При содержании мышьяка» на «При массовой доле мышьяка» (2 раза).

Пункт 3.3 изложить в новой редакции: «3.3. Разность результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,001 до 0,005 включ.	0,001	0,003
Св. 0,005 » 0,010 »	0,001	0,003
» 0,010 » 0,040 »	0,003	0,005
» 0,040 » 0,080 »	0,005	0,007

(ИУС № 1 1992 г.)