УДК 669.715:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения мышьяка

Aluminium casting and deformable alloys. Methods for determination of arsenic

ГОСТ 11739.14—82

(СТ СЭВ 1558—79)

Взамен ГОСТ 11739.14—78

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 6 июля 1982 г. № 2604 срок введения установлен

с 01.07.83

Постановлением Госстандарта СССР от 03.12.87 № 4365 срок действия продлен до 01.07.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения мышьяка (при массовой доле мышьяка от 0,002 до 0,05 %) и фотометрический метод определения мышьяка (при массовой доле мышьяка от 0,01 до 0,1 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1558—79.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в соляной кислоте в присутствии перекиси водорода, отделении мышьяка отгонкой в виде хлористого мышьяка, образовании мышьяково-молибденового комплекса с последующим восстановлением его до мышьяково-молибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 720 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Прибор для дистилляции мышьяка.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

Переиздание. Ноябрь 1989 г.

gost.e-ecolog.ru

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, плотностью 1,40 г/см³.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, плотностью 1,84 г/см³, 2 н. раствор.

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

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, 10 %-ный раствор.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74, 10 %-ный раствор.

Раствор восстановительный: раствор сернокислого гидразина смешивают с раствором бромистого калия в отношении 1 : 1; готовят перед употреблением.

Кислота аскорбиновая, 0,4 %-ный свежеприготовленный раствор.

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

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Йод по ГОСТ 4159—79.

Раствор йода, насыщенный: 25 г йодистого калия и 20 г йода помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 70 см³ воды и встряхивают до полного растворения йода. Затем колбу доливают водой почти до метки, добавляют еще 1—2 г йода для насыщения, хорошо встряхивают и оставляют стоять на ночь. В растворе должен находиться нерастворимый йод.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 0,7 %-ный раствор в 2 н. растворе серной кислоты: 3,5 г молибденовокислого аммония растворяют в 2 н. растворе серной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят этой же кислотой до метки и перемешивают.

Калия антимонил виннокислый [$KSbO(C_4H_4O_6)$], 0,07 %-ный раствор.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Стандартные растворы мышьяка

Раствор А: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 10 см³ раствора гидроокиси натрия, подкисляют раствором соляной кислоты до pH 5,8, контролируя pH индикаторной бумагой. Затем переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг мышьяка.

Раствор Б: 10 см³ раствора А отмеряют в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,002 мг мышьяка.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069—74, марки А-999, с масосвой долей мышьяка менее 0,002 %, в виде стружки.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску сплава массой 2 г помещают в колбу дистилляционного прибора вместимостью 500—750 см³, прибавляют несколько фарфоровых шариков, не содержащих мышьяка и органических веществ. Собирают прибор и включают водяное охлаждение. Через воронку пропускают вначале 40 см³ раствора соляной кислоты, затем в колбу небольшими порциями приливают 1—5 см³ раствора перекиси водорода и воронку промывают небольшим количеством воды.

Во избежание потерь мышьяка необходимо следить, чтобы температура раствора перед добавлением раствора перекиси водорода и во время растворения не превышала 40—50 °С.

Избыток перекиси водорода после растворения пробы удаляют кипячением в течение 2—3 мин, а раствор оставляют для охлаждения.

К охлажденному раствору через воронку добавляют 100 см³ раствора соляной кислоты и 20 см³ восстановительного раствора. Затем приступают к дистиллированию. Дистиллят собирают в колбу-приемник, содержащую 40—50 см³ воды и 1—2 капли раствора перекиси водорода, который помещают в стакан, наполовину заполненный холодной водой. После конденсации раствора объемом примерно 100 см³ в колбу добавляют еще 50 см³ раствора соляной кислоты и продолжают дистиллировать. После конденсации еще 50 см³ раствора, дистилляцию прекращают.

К дистилляту добавляют 10 см³ азотной кислоты и раствор выпаривают досуха. Остаток высушивают в течение 1 ч при температуре 130 °С.

Высушенный остаток смачивают 1—2 каплями раствора гидроокиси натрия, добавляют 25—30 см³ воды и растворяют при слабом нагревании в течение 3—5 мин. В зависимости от содержания мышьяка охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от содержания мышьяка в мерную колбу вместимостью 50 см³ отмеряют аликвотную часть раствора пробы в соответствии с табл. 1 и разбавляют водой до объема примерно 30 см³.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Объем анализируемого раствора, см³	Объем аликвотной части раствора, см³	Масса мышьяка в аликвотной части раствора, мг
От 0,002 до 0,004	50	25	Св. 0,02 до 0,04
Св. 0,004 » 0,01	100	25	» 0,02 » 0,05
» 0,01 » 0,02	100	10	» 0,02 » 0,04
» 0,02 » 0,05	100	5	» 0,02 » 0,05

2.3.2. Раствор контрольного опыта готовят в соответствии с п. 2.3.1, используя вместо анализируемой пробы алюминий.

2.3.3. Для построения градуировочного графика в пять из шести мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеряют 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см³ раствора Б, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 мг мышьяка. В шестую колбу раствор Б не добавляют.

Растворы в колбах разбавляют водой до 25 см³, а затем по каплям при непрерывном перемешивании добавляют насыщенный раствор йода до появления заметного окрашивания. Через 5 мин избыток йода разрушают раствором аскорбиновой кислоты, подавая ее по каплям, а растворы разбавляют водой до объема примерно 30 см³.

2.3.4. К анализируемому раствору объемом примерно 30 см³, находящемуся в мерной колбе вместимостью 50 см³, к раствору контрольного опыта и растворам для построения градуировочного графика добавляют по 1 см³ раствора виннокислого антимонила калия, 10 см³ раствора молибденовокислого аммония и по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты. После добавления каждого реактива раствор перемешивают, доводят до метки водой и вновь перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 40 мин на фотоэлектроколориметре и на спектрофотометре при длине волны 720 нм. Раствором сравнения служит вода.

Из значений оптической плотности градуировочных растворов вычитают оптическую плотность раствора, приготовленного без добавления раствора мышьяка, и по полученным результатам строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1}{m \cdot V_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса мышьяка в аликвотной части анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, г;

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

V_1 — общий объем анализируемого раствора, см³;

V_2 — объем аликвотной части анализируемого раствора, см³;

m — масса навески сплава, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,01	0,0005
Св. 0,01 » 0,02	0,002
» 0,02 » 0,05	0,005

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении мышьяка с помощью гипофосфита кальция. Окончательное определение мышьяка производится по синему молибденово-мышьяковистому комплексу.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 2:1.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 3 %-ный раствор.

Кальций фосфорноватистокислый.

Промывной раствор, 2 %-ный раствор фосфорноватистокислого кальция.

К 1500 см^3 воды добавляют 500 см^3 соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3, 40 г фосфорноватистокислого кальция и перемешивают раствор до просветления.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, 5 %-ный раствор.

Йод, 0,02 %-ный раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 1 %-ный раствор: к 100 см^3 воды при постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 70 см^3 серной кислоты. После охлаждения раствора добавляют 5 г молибденовокислого аммония и доливают до объема 500 см^3.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, 0,15 %-ный раствор: 0,3 г сернокислого гидразина растворяют в 150 см^3 воды и водой разбавляют до объема 200 см^3.

Мышьяк, стандартный раствор 0,1 г/дм^3: 0,132 г мышьяковистого ангидрида по ГОСТ 1973—77 при слабом нагревании растворяют в 5 см^3 3 %-ного раствора гидроокиси натрия по ГОСТ 4328—77, водой разбавляют до 200 см^3. Раствор нейтрализуют серной кислотой (1:4), контролируя лакмусовой бумажкой, затем переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 стандартного раствора содержит 0,0001 г мышьяка.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сплава массой 3 г растворяют в 50 см^3 соляной кислоты (1:1), добавляя небольшими порциями 10—15 см^3 пере-

киси водорода. Во избежание потерь мышьяка растворение проводят в колбе вместимостью 250 см³, снабженной воздушным холодильником. После полного растворения пробы раствор кипятят для разложения остатков перекиси водорода, затем к нему добавляют 100 см³ соляной кислоты (2:1). К раствору, температура которого примерно 70 °С, добавляют 5 г фосфорноватистокислого кальция, вновь снабжают колбу воздушным холодильником и нагревают на слабом огне. Через 6 ч раствор фильтруют через плотный фильтр и трижды промывают раствором фосфорноватистокислого кальция, затем 5 %-ным раствором хлористого аммония. После этого фильтр с осадком помещают в колбу, где проводилось растворение. К осадку добавляют 15 см³ 0,02 %-ного раствора йода, сильно встряхивают, смывают со стенок колбы остатки фильтровальной бумаги и оставляют примерно на час. Далее добавляют 50 см³ воды и фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Замеряют оптическую плотность раствора при длине волны 720 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Приготовление раствора контрольного опыта.

Одновременно с проведением основного опыта при тех же условиях приготовляют раствор контрольного опыта со всеми реактивами, применяемыми в анализе, с той разницей, что вместо пробы взвешивают 3 г алюминия, не содержащего мышьяка.

3.3.2. Для построения градуировочного графика в зависимости от ожидаемого содержания мышьяка, в соответствующее количество мерных колб вместимостью 200 см³ поочередно отбирают 0; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 см³ стандартного раствора мышьяка. В каждую колбу добавляют 15 см³ 0,02 %-ного раствора йода и оставляют примерно на час, далее в колбы добавляют 1,25—2,5 см³ раствора молибденовокислого аммония, и 1 см³ сернокислого гидразина. Колбы нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Колбы, содержащие синий раствор, доливают до метки водой и перемешивают. Определяют оптическую плотность раствора при длине волны 720 нм.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий мышьяка. По полученным значениям оптических плотностей строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю мышьяка (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m_1},$$

где m — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 — масса навески сплава, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,03	0,003
Св. 0,03 » 0,05	0,005
» 0,05 » 0,1	0,03

gost.e-ecolog.ru