

## СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

## Методы определения мышьяка

Lead-antimony alloys. Methods for the determination  
of arsenic

ОКП 17 2532

НИИФР и СТ ЦСМ при МЭиФ КР

РАБОЧИЙ  
ЭКЗЕМПЛЯРГОСТ  
1293.4—83  
(СТ СЭВ 3281—81)Взамен  
ГОСТ 1293.4—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 февраля 1983 г. № 704 срок действия установлен

с 01.07.83

до 01.07.88

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения мышьяка при массовой доле мышьяка от 0,001 до 0,1% и титриметрические — при массовой доле мышьяка от 0,1 до 1% в свинцово-сульфидистых сплавах.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 3281—81 в части фотометрического и титриметрического-потенциометрического методов.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 1293.0—83.

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

## 2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в азотной кислоте, образовании мышьяково-молибденовой кислоты, экстрагировании ее смесью бутилового спирта и эфира, восстановлении в органической фазе двуххлористым оловом до молибденового синего и последующем измерении оптической плотности синего органического раствора при длине волны 840 или 660 нм.

## 2.2. Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и 1 и 1,5 М растворы.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



20



Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и 5 М раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 2%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 1,5%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде.

Олово двуххлористое по ГОСТ 36—78, 0,05%-ный раствор в 1 М растворе соляной кислоты, свежеприготовленный.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 6053—77.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, 0,05 М раствор.

Метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, 2%-ный раствор.

Смесь для экстракции: вторичный бутиловый спирт и этиловый эфир по ГОСТ 22300—76 в соотношении 2 : 1.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

### 2.3. Подготовка к анализу

#### 2.3.1. Приготовление стандартных растворов мышьяка

Раствор А: 0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 20 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и устанавливают pH 5—6 соляной кислотой. Доводят водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,1 мг мышьяка.

Раствор Б: к 20 см<sup>3</sup> раствора А приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и одну каплю раствора метилового оранжевого, нагревают до температуры 60—70°C, добавляют по каплям раствор бромноватокислого калия до исчезновения розовой окраски индикатора. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки 1,5 М раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,004 мг мышьяка.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в семь делительных воронок вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая наливают по 10 см<sup>3</sup> 1,5 М раствора соляной кислоты. Затем в шесть из них отмеривают 1, 2, 3, 5, 6 и 7 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б. В седьмую воронку раствор Б не добавляют. Во все воронки добавляют до 20 см<sup>3</sup> 1,5 М раствора соляной кислоты, по 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Затем добавляют по 10 см<sup>3</sup> смеси для экстракции и перемешивают растворы в течение 2 мин. Экстракцию повторяют с тем же количеством смеси.

Оба экстракта собирают в отдельную делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, промывают два раза 10 см<sup>3</sup> 1 М раствора соляной кислоты. К органической фазе добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора двуххлористого олова и воронку встряхивают несколько раз. После расслаивания нижний слой отбрасывают, а верхний слой голубого цвета переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Делитель-

ную воронку промывают 2—3 раза смесью для экстракции и присоединяют промывную смесь к экстракту. Прибавляют 0,5 г сернокислого натрия, раствор доводят до метки смесью для экстракции и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 840 или 660 нм. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора мышьяка.

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

#### 2.4. Проведение анализа

В зависимости от ожидаемой массовой доли мышьяка берут массу навески сплава и растворяют ее в растворе азотной кислоты в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески сплава, г	Объем раствора азотной кислоты для растворения, см <sup>3</sup>	Объем аликовтной части раствора пробы, см <sup>3</sup>
От 0,001 до 0,003	5,0	40	10
Св. 0,003 > 0,005	2,5	25	10
> 0,005 > 0,01	2,0	20	10
> 0,01 > 0,05	1,0	20	5
> 0,05 > 0,1	1,0	15	2

Раствор нагревают до удаления окислов азота и нейтрализуют аммиаком до образования осадка гидроокисей. Добавляют по каплям азотную кислоту до растворения осадка, прибавляют 12 см<sup>3</sup> соляной кислоты, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан.

Отбирают аликовтную часть раствора (см. табл. 1) и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем доводят до 20 см<sup>3</sup> 1,5 М раствором соляной кислоты, прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Приливают 10 см<sup>3</sup> смеси для экстракции и далее поступают как указано в п. 2.3.2.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит раствор контрольного опыта.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику.

#### 2.5. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot V}{m_1 \cdot V_1 \cdot 10000},$$

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

$V$  — объем исходного раствора сплава, см<sup>3</sup>;

$m_1$  — масса навески сплава, г;

$V_1$  — объем аликовой части раствора, см<sup>3</sup>.

2.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P^t=0,95$  не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,001 до 0,003	0,0003
Св. 0,003 » 0,01	0,0008
» 0,01 » 0,05	0,002
» 0,05 » 0,1	0,005

### 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ-ИОДОМЕТРИЧЕСКИЙ (ХРОМАТОМЕТРИЧЕСКИЙ) МЕТОД

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на восстановлении мышьяка фосфорноватистокислым натрием, окислении раствором йода или двухромовокислого калия и титровании избытка йода раствором серноватистокислого натрия, а двухромовокислого калия — раствором соли Мора.

#### 3.2. Реактивы и растворы

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

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1 и 1:49.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, раствор 0,05 н.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по СТ СЭВ 223—75, раствор 0,05 н.

Йод по ГОСТ 4159—79, раствор 0,05 н.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, раствор 15 г/100 см<sup>3</sup>.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200—76.

Натрий углекислый 10-водный по ГОСТ 84—76.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, раствор с массовой концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н.).

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, раствор 0,5 г/100 дм<sup>3</sup>, свежеприготовленный.

Кислота N-фенилантраиниловая (*o*-анилинобензойная кислота; дифениламино-карбоновая кислота) индикатор, 0,1 г/100 см<sup>3</sup>.