

СПЛАВЫ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНИСТЫЕ

Методы определения мышьяка

Lead-antimony alloys. Methods for the determination of arsenic

ГОСТ

1293.4-83

(СТ СЭВ 3281-81)



Взамен
ГОСТ 1293.4-74

ОКП 17 2532

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-сурьмянистых 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

Фотозлектроколориметр или спектрофотометр.

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

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

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

Натрий серноокислый безводный по ГОСТ 6053—77.

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

Метилловый 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 см³ раствора гидроксида натрия. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и устанавливают рН 5—6 соляной кислотой. Доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг мышьяка.

Раствор Б: к 20 см³ раствора А приливают 5 см³ 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 см³, охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки 1,5 М раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,004 мг мышьяка.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в семь делительных воронок вместимостью 100 см³ каждая наливают по 10 см³ 1,5 М раствора соляной кислоты. Затем в шесть из них отмеривают 1, 2, 3, 5, 6 и 7 см³ стандартного раствора Б. В седьмую воронку раствор Б не добавляют. Во все воронки добавляют до 20 см³ 1,5 М раствора соляной кислоты, по 10 см³ раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Затем добавляют по 10 см³ 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 см³, промывают два раза 10 см³ 1 М раствора соляной кислоты. К органической фазе добавляют 10 см³ раствора двухлористого олова и воронку встряхивают несколько раз. После расслаивания нижний слой отбрасывают, а верхний слой голубого цвета переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Делитель-

ную воронку промывают 2—3 раза смесью для экстракции и присоединяют промывную смесь к экстракту. Прибавляют 0,5 г серноокислого 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 ³	Объем аликвотной части раствора пробы, см ³
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 см³ соляной кислоты, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан.

Отбирают аликвотную часть раствора (см. табл. 1) и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Объем доводят до 20 см³ 1,5 М раствором соляной кислоты, прибавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Приливают 10 см³ 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, см³;

m_1 — масса навески сплава, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³.

2.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P^1=0,95$ 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 двуххромовокислого калия и титровании избытка йода раствором серноватистокислого натрия, а двуххромовокислого 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 двуххромовокислый 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 см³.

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

Натрий углекислый 10-водный по ГОСТ 84—76.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, раствор с массовой концентрацией 0,05 моль/дм³ (0,05 н).

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, раствор 0,5 г/100 дм³, свежеприготовленный.

Кислота *N*-фенилантрацилиновая (*o*-анилинобензойная кислота; дифениламино-карбоновая кислота) индикатор, 0,1 г/100 см³.