

**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.*

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup>.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, 2 н. раствор.

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

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

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

Раствор восстановительный: раствор серноокислого 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 см<sup>3</sup>, добавляют 70 см<sup>3</sup> 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 молибденовоокислый по ГОСТ 3765—78, 0,7 %-ный раствор в 2 н. растворе серной кислоты: 3,5 г молибденовоокислого аммония растворяют в 2 н. растворе серной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят этой же кислотой до метки и перемешивают.

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

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Стандартные растворы мышьяка

Раствор А: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 10 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия, подкисляют раствором соляной кислоты до рН 5,8, контролируя рН индикаторной бумагой. Затем переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А отмеряют в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,002 мг мышьяка.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069—74, марки А-999, с массовой 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 см<sup>3</sup>, прибавляют несколько фарфоровых шариков, не содержащих мышьяка и органических веществ. Собирают прибор и включают водяное охлаждение. Через воронку пропускают вначале 40 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, затем в колбу небольшими порциями приливают 1—5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и 20 см<sup>3</sup> восстановительного раствора. Затем приступают к дистиллированию. Дистиллят собирают в колбу-приемник, содержащую 40—50 см<sup>3</sup> воды и 1—2 капли раствора перекиси водорода, который помещают в стакан, наполовину заполненный холодной водой. После конденсации раствора объемом примерно 100 см<sup>3</sup> в колбу добавляют еще 50 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и продолжают дистиллировать. После конденсации еще 50 см<sup>3</sup> раствора, дистилляцию прекращают.

К дистилляту добавляют 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и раствор выпаривают досуха. Остаток высушивают в течение 1 ч при температуре 130 °С.

Высушенный остаток смачивают 1—2 каплями раствора гидроксида натрия, добавляют 25—30 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от содержания мышьяка в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> отмеряют аликвотную часть раствора пробы в соответствии с табл. 1 и разбавляют водой до объема примерно 30 см<sup>3</sup>.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Объем анализируемого раствора, см <sup>3</sup>	Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup>	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 см<sup>3</sup> отмеряют 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>.

2.3.4. К анализируемому раствору объемом примерно 30 см<sup>3</sup>, находящемуся в мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup>, к раствору контрольного опыта и растворам для построения градуировочного графика добавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора виннокислого антимонита калия, 10 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и по 5 см<sup>3</sup> 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, см<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем аликвотной части анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — 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<sup>3</sup> воды добавляют 500 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> воды при постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 70 см<sup>3</sup> серной кислоты. После охлаждения раствора добавляют 5 г молибденовокислого аммония и доливают до объема 500 см<sup>3</sup>.

Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74, 0,15 %-ный раствор: 0,3 г серноокислого гидразина растворяют в 150 см<sup>3</sup> воды и водой разбавляют до объема 200 см<sup>3</sup>.

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

#### 3.3. Проведение анализа

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

киси водорода. Во избежание потерь мышьяка растворение проводят в колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженной воздушным холодильником. После полного растворения пробы раствор кипятят для разложения остатков перекиси водорода, затем к нему добавляют 100 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 0,02 %-ного раствора йода, сильно встряхивают, смывают со стенок колбы остатки фильтровальной бумаги и оставляют примерно на час. Далее добавляют 50 см<sup>3</sup> воды и фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, 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 готовят 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 см<sup>3</sup> поочередно отбирают 0; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора мышьяка. В каждую колбу добавляют 15 см<sup>3</sup> 0,02 %-ного раствора йода и оставляют примерно на час, далее в колбы добавляют 1,25—2,5 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония, и 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем аликвотной части раствора, см<sup>3</sup>;

$m_1$  — 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