Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 1953.15—79

Tin bronze. Methods for the determination of arsenic

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и экстракционно-фотометрический методы определения мышьяка (от 0,01 % до 0,15 %) в оловянных бронзах по ГОСТ 613 и ГОСТ 614.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2.1 Сущность метода

Метод включает предварительное отделение мышьяка отгонкой в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии фосфорной кислоты, последующее образование желтой молибденомышьяковой кислоты, восстановлением ее сернокислым гидразином в слабокислом растворе до мышьяково-молибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Прибор для определения содержания мышьяка в сталях и чугунах по ГОСТ 14204.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и 3 моль/дм^3 раствор.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Смесь кислот; готовят следующим образом: один объем азотной кислоты смешивают с тремя объемами соляной кислоты.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 и раствор 1,5 г/дм^3.

Калий бромистый кристаллический по ГОСТ 4160.

Смесь сернокислого гидразина и бромистого калия, готовят следующим образом: 1 часть сернокислого гидразина смешивают с 1 частью бромистого калия.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора (перекристаллизацию молибденовокислого аммония по ГОСТ 1953.4), раствор 10 г/дм^3 в 3 моль/дм^3 растворе серной кислоты.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 1 г/дм³.

Гидразин-молибдатный раствор; готовят следующим образом: к 50 см³ раствора молибденовокислого аммония прибавляют 5 см³ раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см³. Применяют свежеприготовленный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм³.

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка. Раствор А; готовят следующим образом: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют при нагревании в 10 см³ раствора гидроокиси натрия, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной 1:3, по фенолфталеину, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0002 г мышьяка.

Раствор Б; готовят следующим образом: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения часовое стекло и стенки стакана ополаскивают небольшим количеством воды, в охлажденный раствор добавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, осторожно растворяют его в 20—25 см³ воды и переносят раствор в колбу прибора для отгонки мышьяка. Затем добавляют 1 г смеси сернокислого гидразина с бромистым калием и закрывают колбу пробкой с холодильником.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески сплава, г
От 0,01 до 0,05	0,5
Св. 0,05 » 0,1	0,25
» 0,1 » 0,15	0,1

Стакан, в котором производилось растворение остатка, ополаскивают 10 см³ концентрированной соляной кислоты и переносят ее через воронку в колбу прибора для отгонки мышьяка. В колбу добавляют 50 см³ концентрированной соляной кислоты, 5 см³ ортофосфорной кислоты, несколько стеклянных бусинок и отгоняют мышьяк в виде треххлористого мышьяка. Отгонку продолжают до уменьшения первоначального объема раствора на $^2/_3$.

Дистиллят собирают в колбу-приемник вместимостью 250 см³, содержащий 25—30 см³ воды, и во избежание возможного улетучивания мышьяка, в колбу-ловушку с 10—15 см³ воды. В обе колбы добавляют по 1—2 капли раствора перекиси водорода.

По окончании отгонки дистиллят и жидкость из колбы-ловушки объединяют, добавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают раствор досуха. Стакан с сухим остатком переносят в сушильный шкаф и оставляют на 1 ч при 120—130 °С. Сухой остаток смачивают 1—2 каплями раствора гидроокиси натрия, добавляют 30 см³ воды и кипятят 3—5 мин. После охлаждения раствор нейтрализуют серной кислотой, разбавленной 1:5, по индикаторной бумажке «конго» и сверх этого в избыток добавляют 3—5 капель кислоты.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой, не содержащей восстанавливающих веществ, и перемешивают. Вода должна быть предварительно проверена на отсутствие восстанавливающих веществ путем прибавления по каплям раствора марганцовокислого калия до слабо-розовой окраски.

Аликвотную часть раствора (10 см³) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 4 см³ гидразин-молибдатного раствора, доливают водой до 35—40 см³ и помещают в кипящую водяную баню. Спустя 10—15 мин раствор охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см или на спектрофотометре при 840 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью 100 см³ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б мышьяка, добавляют 10 см³ концентрированной азотной кислоты, осторожно выпаривают раствор досуха. Стакан с сухим остатком переносят в сушильный шкаф и далее поступают, как указано в п. 2.3.1.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, г;

m — масса сплава, соответствующая аликвотной части, г.

2.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 1а.

Таблица 1а

Массовая доля мышьяка, %	d, %	D, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,004	0,006
Св. 0,02 » 0,05 »	0,007	0,01
» 0,05 » 0,15 »	0,01	0,01

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 1а.

2.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315 или методом добавок, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.5. Фотометрический метод применяется в случае разногласий в оценке качества оловянных бронз.

2.4.3—2.4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании желтого мышьяково-молибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в слабокислом растворе до мышьяково-молибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора после предварительного отделения мышьяка.

Мышьяк предварительно отделяют соосаждением его с гидроокисью железа и последующей экстракцией в виде йодида мышьяка четыреххлористым углеродом и реэкстракцией водой.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4 и 3 моль/дм^3 раствор.

Смесь кислот; готовят следующим образом: один объем концентрированной азотной кислоты смешивают с тремя частями концентрированной соляной кислоты.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:50.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора (перекристаллизацию молибденовокислого аммония по ГОСТ 1953.4); раствор 10 г/дм^3 в растворе серной кислоты 3 моль/дм^3.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 и раствор 1,5 г/дм^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232; 0,12 моль/дм^3 раствор в концентрированной соляной кислоте; готовят следующим образом: 10 г йодистого калия растворяют в 600 см^3 концентрированной соляной кислоте. Раствор готовят в день применения.

Квасцы железоаммонийные по НД, раствор 10 г/дм^3 готовят следующим образом: 10 г квасцов растворяют при нагревании в 70 см^3 воды и 5 см^3 концентрированной азотной кислоты; раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 см^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 1 г/дм³.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929.

Гидразин-молибдатный раствор; готовят следующим образом: к 50 см³ раствора молибденовокислого аммония прибавляют 5 см³ раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см³, применяют свежеприготовленный раствор.

Промывной раствор готовят следующим образом: три части раствора йодистого калия смешивают с одной частью воды.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка. Раствор А; готовят следующим образом: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют при нагревании в 10 см³ раствора гидроокиси натрия, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, нейтрализуют по фенолфталеину соляной кислотой, разбавленной 1:3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0002 г мышьяка.

Раствор Б; готовят следующим образом: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г мышьяка.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сплава (см. табл. 2) помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 20 см³ смеси кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 120—150 см³, добавляют 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и аммиак до полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокисей железа, олова и мышьяка.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески сплава, г
От 0,01 до 0,05	0,5
Св. 0,05 » 0,1	0,25
» 0,1 » 0,15	0,1

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, стакан и фильтр с осадком промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака, разбавленным 1:50, осадок растворяют на фильтре 25 см³ горячей серной кислоты, разбавленной 1:4, собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр 5—7 раз промывают горячей водой и раствор упаривают до появления белого дыма серной кислоты. После охлаждения ополаскивают стенки стакана водой и снова упаривают до появления белого дыма серной кислоты.

В стакан добавляют 0,2—0,3 г сернокислого гидразина и нагревают 5—10 мин.

Остаток растворяют в 35—40 см³ воды, добавляют 5 см³ фосфорной кислоты и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора (10 см³) помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 60 см³ раствора йодистого калия, 30 см³ четыреххлористого углерода и экстрагируют мышьяк в течение 2 мин. Органический слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 100—150 см³, а в первую добавляют 15 см³ четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию еще раз. Объединенные экстракты промывают в течение 20 с 20 см³ промывного раствора и сливают органический слой в третью делительную воронку вместимостью 100—150 см³. Затем к органическому слою приливают 15 см³ воды и реэкстрагируют мышьяк в течение 2 мин. Органический слой сливают в четвертую делительную воронку вместимостью 100—150 см³ и повторяют реэкстракцию в тех же условиях. Водные слои сливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски, которую затем разрушают, добавляя по каплям раствор сернокислого гидразина. К полученному раствору добавляют 4 см³ гидразин-молибдатного раствора и колбу с раствором помещают в кипящую водяную баню. Спустя 10—15 мин раствор охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см или на спектрофотометре при 840 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора контрольного опыта.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью по 250 см³ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б мышьяка, добавляют по 20 см³ смеси кислот, раствор разбавляют до 150 см³ водой, добавляют по 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, г;

m — масса сплава, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений (d — показатель сходимости при $n = 3$), указанных в табл. 1а.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 1а.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам оловянных бронз, вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

3.4.3, 3.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899

3. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.15—76

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—97	3.4.4	ГОСТ 4232—74	3.2
ГОСТ 613—79	Вводная часть	ГОСТ 4328—77	2.2
ГОСТ 614—97	Вводная часть	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2
ГОСТ 1953.1—79	1.1	ГОСТ 5841—74	2.2, 3.2
ГОСТ 1953.4—79	2.2, 3.2	ГОСТ 6552—80	2.2, 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2	ГОСТ 10929—76	2.2, 3.2
ГОСТ 3760—79	3.2	ГОСТ 14204—69	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2, 3.2	ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 4160—74	2.2	ГОСТ 20288—74	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2	ГОСТ 20490—75	2.2, 3.2
ГОСТ 4205—77	3.2	ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4, 3.4.4

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6—83, 11—90)

gost.e-ecolog.ru