УДК 669.35'5:546.19.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ МЕДНО-ЦИНКОВЫЕ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 1652.8—77

Copper-zinc alloys.
Methods for the determination of arsenic

ОКСТУ 1709

Дата введения 1978—07—01

Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения мышьяка (при массовой доле мышьяка от 0,001 до 0,1 %), фотометрический метод определения мышьяка (при массовой доле мышьяка от 0,005 до 0,2 %), амперометрический метод определения мышьяка (при массовой доле мышьяка от 0,01 до 0,2 %) в медно-цинковых сплавах по ГОСТ 15527, ГОСТ 17711 и ГОСТ 1020.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа - по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1652.1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании желтого мышьяковомолибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в слабокислом растворе до мышьяковомолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

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

gost.e-ecolog.ru

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для электролиза с платиновыми электродами.

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:3.

Смесь кислот для растворения: одну часть концентрированной азотной кислоты и три части концентрированной соляной кислоты.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:50.

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

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора, раствор 10 г/дм^3 в 3 моль/дм^3 растворе серной кислоты (перекристаллизацию молибденовокислого аммония производят, как указано в ГОСТ 1652.12).

Калий йодистый по ГОСТ 4232, 0,12 моль/дм^3 раствор в концентрированной соляной кислоте; готовят следующим образом: 10 г йодистого калия растворяют в 500 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор готовят в день применения.

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

Гидразин-молибдатный раствор; готовят следующим образом: к 50 см^3 раствора молибденовокислого аммония прибавляют 5 см^3 раствора сернокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см^3. Применяют свежеприготовленный раствор.

Квасцы железоаммонийные, раствор 100 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/дм^3.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм^3 в этиловом спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Растворы мышьяка стандартные (см. п. 2.2).

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Массу навески сплава в зависимости от массовой доли мышьяка (табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов (если железо не

является одним из компонентов сплава), 20 см³ смеси кислот для растворения, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании.

Раствор охлаждают, обмывают часовое стекло и стенки стакана водой и разбавляют водой до 150 см³. К полученному раствору добавляют раствор аммиака для образования темно-синего аммиачного комплекса меди и выдерживают раствор в течение 30 мин при температуре 50—60 °С для коагуляции осадка гидроокиси железа. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—8 раз горячим раствором аммиака, разбавленным 1:50. Осадок на фильтре растворяют в 25 см³ горячей серной кислоты, разбавленной 1:4, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр 5—7 раз горячей водой.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г	Аликвотная часть, взятая для анализа, см³	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,001 до 0,005 включ.	1	Весь раствор	1
Св. 0,005 » 0,01 »	0,5	То же	0,5
» 0,01 » 0,05 »	0,5	10	0,1
» 0,05 » 0,1 »	0,5	5	0,05

Раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты, затем обмывают стенки стакана водой и снова повторяют выпаривание до появления белого дыма серной кислоты. После охлаждения ополаскивают стенки стакана 5—10 см³ воды, добавляют в стакан 0,2—0,3 г сернокислого гидразина и нагревают в течение 5—10 мин. Раствор охлаждают.

При массовой доле мышьяка в сплаве до 0,01 % для анализа используют весь раствор, добавляя в него 5 см³ фосфорной кислоты, а при массовой доле мышьяка свыше 0,01 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 5 см³ фосфорной кислоты, доливают до метки водой, перемешивают и на анализ отбирают аликвотную часть (см. табл. 1).

Весь раствор или аликвотную часть помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, стенки стакана ополаскивают 5 см³ воды, добавляют 60 см³ раствора йодистого калия, 30 см³ четырех-

хлористого 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. Экстракты промывают в течение 2 мин 20 см³ раствора, который получают смешиванием трех частей раствора йодистого калия и одной части воды. Промытый органический слой сливают в третью делительную воронку вместимостью 100—150 см³, приливают 15 см³ воды и проводят реэкстракцию мышьяка встряхиванием 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 розовой окраски, которую затем устраняют, добавляя по каплям раствор сернокислого гидразина. К полученному раствору добавляют 4 см³ свежеприготовленного гидразин-молибденового раствора и колбу с реакционной смесью помещают в кипящую водяную баню. Через 10—15 мин раствор охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (при длине волны 656—700 нм) в кювете с толщиной слоя 5 мм или на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 840 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов вместимостью по 250 см³ добавляют по 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и вводят последовательно 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б. В каждый стакан добавляют по 20 см³ смеси кислот для растворения и далее анализ ведут, как указано в п. 2.3.1.

По найденным значениям оптических плотностей строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески (или содержание ее в аликвотной части), г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	d, %	D, %
От 0,001 до 0,005 включ.	0,001	0,0014
Св. 0,005 » 0,010 »	0,002	0,003
» 0,01 » 0,025 »	0,003	0,004
» 0,025 » 0,050 »	0,005	0,007
» 0,05 » 0,10 »	0,01	0,014
» 0,1 » 0,2 »	0,015	0,02

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 2).

2.4.2, 2.4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

2.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.4.4.1—2.4.4.3. **(Исключены, Изм. № 3).**

3. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

Метод основан на отгонке мышьяка из солянокислой среды в виде хлористого мышьяка и амперометрическом титровании его раствором смеси бромноватокислого и бромистого калия.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Амперометрическая установка с вращающимся платиновым электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения.

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261, разбавленная 1:1 и 1 моль/дм^3 раствор.

Смесь кислот для растворения, состоящая из одной части концентрированной азотной кислоты и трех частей концентрированной соляной кислоты.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Ангидрид мышьяковистый.

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328, моль/дм^3 раствор.

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

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841.

Калий бромистый по ГОСТ 4160.

Калий бромноватистокислый.

Раствор мышьяка стандартный; готовят следующим образом: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см^3 1 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой и прибавляют 10 см^3 1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,002 г мышьяка.

Смесь бромноватокислого и бромистого калия; готовят следующим образом: 0,1392 г бромноватокислого калия, 1 г бромистого калия растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки и перемешивают.

Установка массовой концентрации смеси бромноватокислого и бромистого калия. В стакан вместимостью 400 см^3 отбирают 15—20 см^3 стандартного раствора мышьяка и прибавляют 100 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 100 см^3 воды, нагревают до 40—50 °С и титруют раствором смеси бромноватокислого и бромистого калия амперометрически, как указано в п. 3.3.

Массовую концентрацию раствора бромноватокислого и бромистого калия (T), выраженную в граммах мышьяка на миллилитр, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где m — масса мышьяка, взятая на титрование, г;

V — объем раствора смеси бромноватокислого и бромистого калия, израсходованный на титрование, см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.3. Проведение анализа

Навеску сплава массой 3 г помещают в стакан вместимостью 300—400 см^3, прибавляют 30 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. После растворения навески часовое стекло и стенки стакана обмывают небольшим количеством воды и удаляют окислы азота кипячением.

В раствор приливают 30 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до обильного выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова нагревают раствор до выделения белого дыма серной кислоты, затем остаток охлаждают и растворяют соли в небольшом объеме воды (около 20 см^3), переводят раствор в дистилляционную колбу прибора для дистилляции мышьяка. После этого в раствор вносят 1 г сухой смеси гидразина с бромистым калием и соединяют колбу с холодильником.

Затем ополаскивают стакан (в котором производили разложение навески) концентрированной соляной кислотой и переводят ее через воронку в дистилляционную колбу.

Приливают в колбу 50 см^3 концентрированной соляной кислоты и отгоняют мышьяк в виде трихлорида, отгоняя 2/3 первоначального объема, при равномерном кипении (для равномерного кипения в колбу помещают стеклянные бусы). Дистиллят собирают в колбу-приемник вместимостью 250 см^3, содержащую 20—30 см^3 воды. Во избежание частичного улетучивания мышьяка присоединяют контрольный приемник с 10—15 см^3 воды. Дистиллят переводят в стакан вместимостью 400 см^3, нагревают до 40—50 °С и сразу же титруют раствором смеси бромноватокислого и бромистого калия на амперометрической установке. Электроды присоединяют к чувствительному гальванометру. Точку эквивалентности находят графически как точку пересечения двух прямых в координатах: ток — объем раствора титранта.

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора смеси бромноватокислого и бромистого калия, израсходованный на титрование, см^3;

T — массовая концентрация раствора смеси бромноватокислого и бромистого калия, выраженная в г/см^3 мышьяка;

m — масса навески сплава, г.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d —сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2.

3.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

3.4.2, 3.4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

3.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медноцинковых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

3.4.4.1—3.4.4.3. **(Исключены, Изм. № 3).**

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

4.1. Сущность метода

Метод основан на предварительном отделении мышьяка отгонкой в виде хлористого мышьяка, образовании желтого мышьяковомолибденового комплекса с последующим восстановлением его до мышьяковомолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 830 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204 или другой прибор подобного типа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и 1 моль/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:1.

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

Натрий гидрат окиси по ГОСТ 4328, 1 моль/дм^3 раствор.

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

Калий бромистый кристаллический по ГОСТ 4160.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, 2 %-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора, раствор 10 г/дм^3 в 3 моль/дм^3 серной кислоты (перекристаллизацию молибденовокислого аммония проводят, как указано в ГОСТ 1652.12).

Смесь реакционная — гидразин-молибдатный раствор; 50 см^3 молибденовокислого аммония разбавляют водой до 450 см^3, прибавляют 5 см^3 раствора сернокислого гидразина и доливают водой до 500 см^3. Применяют свежеприготовленный раствор.

Ангидрид мышьяковистый.

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см^3 раствора гидроокиси натрия, добавляют 10 см^3 воды, 10 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты и раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0002 г мышьяка.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,0002 г мышьяка.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску сплава массой 1 г помещают в стакан вместимостью 40 см^3 и растворяют в 15 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1. Затем добавляют 15 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и осторожно упаривают до выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения остаток растворяют в воде и переносят в колбу дистилляционного аппарата. Объем раствора разбавляют водой до 50 см^3, прибавляют несколько кусочков пористой массы или стеклянные бусы, 3—4 г сернокислого гидразина, 1 г бромистого калия и колбу присоединяют к дистилляционному аппарату. Через воронку в колбу приливают 75 см^3 концентрированной соляной кислоты и отгоняют $^2/_3$ первоначального объема. Дистиллят собирают в колбу-приемник, содержащий 25 см^3 перекиси водорода. Дистиллят переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 15 см^3 концентрированной азотной кислоты, доливают до метки и перемешивают.

В зависимости от ожидаемого содержания мышьяка отбирают в высокий стакан вместимостью 150—250 см^3 аликвотную часть раствора согласно табл. 4.

Таблица 4*

Массовая доля мышьяка, %	Объем аликвотной части раствора, см³
От 0,005 до 0,03 включ.	100
Св. 0,03 » 0,1 »	25
» 0,1 » 0,2 »	10

Аликвотную часть раствора выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Затем стакан переносят в сушильный шкаф и сушат при 120 °С в течение 1 ч. К охлажденному остатку добавляют 30 см³ реакционной смеси и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают этой смесью до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при 830 нм. В качестве раствора сравнения служит раствор контрольного опыта.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 150—250 см³ отбирают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 см³ стандартного раствора Б мышьяка, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 и 0,12 мг мышьяка. Во все стаканы наливают по 5 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха, затем в течение 1 ч оставляют стоять в сушильном шкафу при температуре 130 °С и далее поступают, как указано в п. 4.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий мышьяка.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю мышьяка (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем исходного раствора пробы, см³;

m — масса навески, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см³.

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — сходимость) не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2.

* Табл. 3 исключена.

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — воспроизводимость) не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4.4.2, 4.4.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

4.4.4. Контроль точности анализа проводят по Государственным стандартным образцам (ГСО) или отраслевым стандартным образцам (ОСО), или по стандартным образцам предприятия (СОП) медно-цинковых сплавов, утвержденным по ГОСТ 8.315, или методом добавок или сравнением результатов, полученных другим методом, в соответствии с ГОСТ 25086.

4.4.4.1—4.4.4.3. **(Исключены, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Ф. Шевакин, М.Б. Таубкин, А.А. Немодрук, Н.В. Егиазарова (руководитель темы), **И.А. Воробьева**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.04.77 № 1062**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 1652.8—71**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—91	2.4.4, 3.4.4, 4.4.4
ГОСТ 1020—77	Вводная часть
ГОСТ 1652.1—77	1.1
ГОСТ 1652.12—77	2.2, 4.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 3760—79	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2, 4.2
ГОСТ 4160—74	3.2, 4.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4232—74	2.2
ГОСТ 4328—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 5841—74	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 6552—80	2.2
ГОСТ 10929—76	3.2, 4.2
ГОСТ 14204—69	3.2, 4.2
ГОСТ 14261—77	3.2

Продолжение

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 15527—70	Вводная часть
ГОСТ 17711—93	Вводная часть
ГОСТ 18300—87	2.2, 4.2
ГОСТ 20288—74	2.2
ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4, 3.4.4, 4.4.4

5. Постановлением Госстандарта от 28.12.92 № 1525 снято ограничение срока действия

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июль 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1981 г., ноябре 1988 г., декабре 1993 г. (ИУС 12—81, 2—88, 3—93)

gost.e-ecolog.ru