МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 13938.11— 2014

МЕДЬ

Метод определения массовой доли мышьяка

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «УРАЛМЕХАНОБР» (ОАО «Уралмеханобр»), Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2014 г. № 72-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 2 апреля 2015 г. № 207-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13938.11—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 13938.11—78

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕДЬ

Метод определения массовой доли мышьяка

Copper. Method for determination of arsenic mass fraction

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод измерений массовой доли мышьяка в меди (в диапазоне от 0,0005 % до 0,100 %).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1973—77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4160—74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—75 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5841—74 Реактивы. Гидразин сернокислый

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 24104—2001[1)] Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25086—2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31382—2009 Медь. Методы анализа

ГОСТ ИСО 5725-6—2003[2)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

[1)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

[2)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие положения

Общие требования к методу измерений по ГОСТ 25086 и ГОСТ 31382.

4 Характеристики показателей точности измерений

Точность измерений массовой доли мышьяка соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Значения показателя точности, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли мышьяка при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли мышьяка	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0001	0,0003	0,0004
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0003	0,0005	0,0007
» 0,0030 » 0,0050 »	0,0005	0,0008	0,0010
» 0,0050 » 0,0100 »	0,0019	0,0015	0,003
» 0,010 » 0,030 »	0,004	0,003	0,005
» 0,030 » 0,100 »	0,005	0,005	0,008

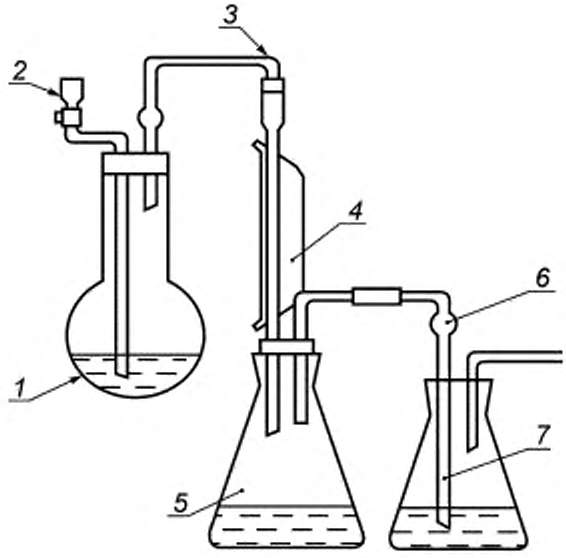
5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для отгонки треххлористого мышьяка согласно рисунку 1;
- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, обеспечивающий проведение измерений при длинах волн 820 нм или от 600 до 680 нм;
- шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева до 250 °С;
- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- колбы мерные 2–50-2, 2–100-2, 2–250-2, 2–1000-2 по ГОСТ 1770;
- стаканы В-1—100 ТХС, В-1—250 ТХС, В-1—1000 ТХС по ГОСТ 25336;
- плиту нагревательную по [1], обеспечивающую температуру нагрева до 400 °С или аналогичную;
- пипетки не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- стекло часовое;
- воронки В-36—80 ХС по ГОСТ 25336.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в серной кислоте молярной концентрации 2 моль/дм^3 (хранить в полиэтиленовой посуде);
- гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;



1 — перегонная колба; *2* — капельная воронка; *3* — насадка с брызгоуловителем; *4* — холодильник; *5* — первый приемник; *6* — отводная трубка с шариком, *7* — контрольный приемник с водой для улавливания газов

Рисунок 1 — Установка для отгонки мышьяка

- восстановительную смесь;
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;
- растворы мышьяка известной концентрации;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и раствор молярной концентрации 2 моль/дм^3;
- калий бромистый по ГОСТ 4160;
- кислоту соляную особой чистоты по ГОСТ 14261 или кислоту соляную по ГОСТ 3118, не содержащую мышьяка;
- водорода пероксид по ГОСТ 10929;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

Примечания

1 Допускается применение иных средств измерений, утвержденных типов, вспомогательных устройств и материалов, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным выше.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной документации, при условии обеспечения ими метрологических характеристик результатов измерений, приведенных в настоящем стандарте.

6 Сущность метода

Метод основан на реакции образования мышьяково-молибденового комплекса, окрашенного в синий цвет. Предварительно отделяют мышьяк от меди и мешающих примесей путем отгонки треххлористого мышьяка из солянокислого раствора. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 820 нм или от 600 до 680 нм.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Для приготовления раствора аммония молибденовокислого массовой концентрацией 10 г/дм^3: навеску аммония молибденовокислого массой 10 г помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и приливают 500 см^3 серной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3. Раствор фильтруют, переносят в мер-

ную колбу вместимостью 1000 см³, и доливают до метки серной кислотой молярной концентрации 2 моль/дм³ и перемешивают.

7.2 Приготовление восстановительной смеси

Для приготовления восстановительной смеси 10 см³ раствора аммония молибденовокислого массовой концентрацией 10 г/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 1 см³ раствора гидразина сернокислого массовой концентрации 10 г/дм³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

7.3 Для построения градуировочного графика готовят растворы мышьяка известной концентрации.

При приготовлении раствора А с массовой концентрацией мышьяка 1 мг/см³ навеску мышьяковистого ангидрида массой 0,1320 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют при слабом нагревании в 10 см³ раствора гидроксида натрия, массовой концентрации 100 г/дм³. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до 300 см³, охлаждают и доливают водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора Б с массовой концентрацией мышьяка 0,02 мг/см³ 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

7.4 Построение градуировочного графика

В пять стаканов вместимостью 100 см³ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0 см³ раствора Б, что соответствует 0; 10; 20; 40 и 80 мкг мышьяка. В каждый стакан приливают 5 см³ азотной кислоты, осторожно выпаривают растворы досуха при температуре от 120 °С до 130 °С. Для полного удаления остатка азотной кислоты стаканы помещают в сушильный шкаф и оставляют на 1 ч при температуре от 135 °С до 140 °С.

Остаток охлаждают, смачивают двумя каплями раствора гидроксида натрия массовой концентрации 100 г/дм³. Через интервал времени от 10 до 12 мин прибавляют 40 см³ восстановительной смеси, нагревают и кипятят в течение 3—5 минут. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают восстановительной смесью до метки и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 820 нм или от 600 до 680 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя.

В качестве раствора сравнения применяют воду. График строят с учетом холостого опыта (раствор сравнения с нулевой концентрацией мышьяка).

8 Выполнение измерений

Навеску меди помещают в стакан вместимостью 250 см³ и приливают азотную кислоту, разбавленную 1:1. Масса навески меди (в зависимости от массовой доли мышьяка) и объем кислоты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон массовых долей мышьяка, %	Масса навески меди, г	Объем кислоты для растворения, см³	Объем мерной колбы, см³	Аликвота раствора, см³
От 0,0005 до 0,002 включ.	3,0	50	—	Весь объем
Св. 0,002 » 0,01 »	2,0	40	250	100
» 0,01 » 0,05 »	2,0	40	250	20
» 0,05 » 0,1 »	1,0	20	250	10

Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения навески и до удаления оксидов азота, снимают стекло. К раствору приливают 25 см³ серной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают до выделения паров серной кислоты и продолжают нагревание еще в течение 10 мин.

Стакан охлаждают, приливают от 10 до 15 см³ воды и еще раз нагревают до выделения паров серной кислоты.

К остатку приливают 50 см³ воды и переносят раствор в колбу для перегонки. Прибавляют 5 г сернокислого гидразина, 1 г бромистого калия и закрывают колбу пробкой, снабженной насадкой с брызгоуловителем и капельной воронкой.

В приемник наливают 100 см³ воды и 1 см³ пероксида водорода и соединяют все части установки. В контрольный приемник помещают такой объем воды, чтобы уровень ее был на 1—2 мм выше конца трубки.

В перегонную колбу, содержащую анализируемый раствор, вводят через капельную воронку 100 см³ соляной кислоты, нагревают раствор до кипения и перегоняют 2/3 объема жидкости.

При измерении массовой доли мышьяка в диапазоне от 0,0005 % до 0,002 % дистиллят используют полностью, при измерении массовой доли мышьяка в диапазоне от 0,002 % до 0,1 % используют аликвоты дистиллята, значения которых приведены в таблице 2.

Растворы из приемников переливают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты и осторожно выпаривают растворы досуха при температуре от 120 °С до 130 °С. Для полного удаления остатка азотной кислоты стаканы помещают в сушильный шкаф и оставляют на 1 ч при температуре от 135 °С до 140 °С.

Остаток охлаждают, смачивают двумя каплями раствора гидроксида натрия массовой концентрации 100 г/дм³. Через интервал времени от 10 до 12 мин прибавляют 40 см³ восстановительной смеси, нагревают и кипятят в течение 3—5 минут. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают восстановительной смесью до метки и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 820 нм или от 600 до 680 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя.

В качестве раствора сравнения применяют воду. Одновременно проводят два холостых опыта со всеми применяемыми реактивами. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемого раствора.

Массу мышьяка устанавливают по градуировочному графику, построенному, как указано в 7.4.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Массовую долю мышьяка X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m \cdot 10000}, \quad (1)$$

или

$$X = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \cdot 10000}, \quad (2)$$

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

m — масса навески меди, г;

V — объем анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³.

9.2 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

9.3 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6.

Библиография

[1] Технические условия ТУ 4389-001-44330109—2008 — Плита нагревательная стеклокерамическая встраиваемая LOIP LH-304

[2] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

УДК 669.3:546:56.06:006.354 МКС 77.120.30 В59

Ключевые слова: медь, метод определения массовой доли мышьяка, результаты измерений, точность измерений, средства измерений, обработка результатов измерений

Редактор *А.А. Лиске*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 23.04.2015. Подписано в печать 19.05.2015. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 34 экз. Зак. 1952.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru