

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/дм³ 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/дм³.

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/дм³ в 3 моль/дм³ растворе серной кислоты.

С. 2 ГОСТ 1953.15-79

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 ректифицированный по ГОСТ 18300.

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

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм³ в этиловом спирте.

Ангирид 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

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 $\frac{2}{3}$.

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 бумаге «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.

Аликовитую 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 фотоэлектротокорометре 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/дм³ 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/дм³.

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/дм³ в растворе серной кислоты 3 моль/дм³.Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841 и раствор 1,5 г/дм³.Калий йодистый по ГОСТ 4232; 0,12 моль/дм³ раствор в концентрированной соляной кислоте; готовят следующим образом: 10 г йодистого калия растворяют в 600 см³ концентрированной соляной кислоте. Раствор готовят в день применения.Квасцы железоаммонийные по НД, раствор 10 г/дм³ готовят следующим образом: 10 г квасцов растворяют при нагревании в 70 см³ воды и 5 см³ концентрированной азотной кислоты; раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 см³.

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 ректифицированный 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

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 |

полного перехода меди в растворимый аммиачный комплекс. Раствор с осадком выдерживают при 60 °С для коагуляции осадка гидроокисей железа, олова и мышьяка.

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.

Аликовитую 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. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

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 аликовотной 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)