

## БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

## Методы определения мышьяка

Tin bronze. Methods for the determination of arsenic

ГОСТ  
1953.15—79\*Взамен  
ГОСТ 1953.15—76

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10 октября 1979 г. № 3899 срок действия установлен

с 01.01.81

до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и экстракционно-фотометрический методы определения мышьяка (от 0,01 до 0,15 %).

Стандарт соответствует рекомендации СЭВ РС 2588—70 в части фотометрического метода.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—81.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## 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-молибде-

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

\* Переиздание, июнь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным в феврале 1983 г.; Пост. № 899 от 22.02.83 (ИУС 6—83)

новой 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—69.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 3 М раствор.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—58.

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

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74 и раствор 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

Калий бромистый кристаллический по ГОСТ 4160—74.

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

Аммоний молибденовоокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный из спиртового раствора (перекристаллизацию молибденовоокислого аммония по ГОСТ 1953.4—79), раствор 10 г/дм<sup>3</sup> в 3 М растворе серной кислоты.

Калий марганцовоокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>.

Гидразин-молибдатный раствор; готовят следующим образом: к 50 см<sup>3</sup> раствора серноокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> раствора серноокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>. Применяют свежеприготовленный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—72.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>.

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм<sup>3</sup> в этиловом спирте.

Ангидрид мышьяковистый.

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

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0002 г мышьяка.

Раствор Б; готовят следующим образом: 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску сплава (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> смеси кислот, накрывают часо-

вым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения часовое стекло и стенки стакана ополаскивают небольшим количеством воды, в охлажденный раствор добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, осторожно растворяют его в 20—25 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и переносят ее через воронку в колбу прибора для отгонки мышьяка. В колбу добавляют 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, 5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, содержащий 25—30 см<sup>3</sup> воды, и во избежание возможного улетучивания мышьяка, в колбу-ловушку с 10—15 см<sup>3</sup> воды. В обе колбы добавляют по 1—2 капли раствора перекиси водорода.

По окончании отгонки дистиллят и жидкость из колбы-ловушки объединяют, добавляют 10 см<sup>3</sup> 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 гидроксида натрия, добавляют 30 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют 4 см<sup>3</sup> гидразин-молибдатного раствора, доливают водой до 35—40 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б мышьяка, добавляют 10 см<sup>3</sup> 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. Абсолютные допускаемые расхождения ( $Y$ ) результатов анализа в процентах не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$Y = 0,003 + 0,05X,$$

где  $X$  — массовая доля мышьяка; %.

## 3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

### 3.1. Сущность метода

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

Мышьяк предварительно отделяют соосаждением его с гидроксидом 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—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—58.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:4 и 3 М раствор.

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:50.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный из спиртового раствора (перекристаллизацию молибденовокислого аммония по ГОСТ 1953.4—79); раствор 10 г/дм<sup>3</sup> в 3 М серной кислоте.

Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74 и раствор 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74; 0,12 М раствор в концентрированной соляной кислоте; готовят следующим образом: 10 г йодистого калия растворяют в 600 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоте. Раствор готовят в день применения.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор 10 г/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: 10 г квасцов растворяют при нагревании в 70 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты; раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 10929—76.

Гидразин-молибдатный раствор; готовят следующим образом: к 50 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора серноокислого гидразина и разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, 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—72.

Фенолфталеин, раствор 10 г/дм<sup>3</sup> в этиловом спирте.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Ангидрид мышьяковистый.

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

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0002 г мышьяка.

Раствор Б; готовят следующим образом: 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,00005 г мышьяка.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сплава (см. табл. 2) помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> смеси кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 120—150 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды, добавляют 5 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора (10 см<sup>3</sup>) помещают в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 60 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия, 30 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и экстрагируют мышьяк в течение 2 мин. Органический слой сливают в другую делительную воронку вместимостью 100—150 см<sup>3</sup>, а в первую добавляют 15 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и повторяют экстракцию еще раз. Объединенные экстракты промывают в течение 20 с 20 см<sup>3</sup> промывного раствора и сливают органический слой в третью делительную воронку вместимостью 100—150 см<sup>3</sup>. Затем к органическому слою приливают 15 см<sup>3</sup> воды и реэкстрагируют мышьяк в течение 2 мин. Органический слой сливают в четвертую делительную воронку вместимостью 100—150 см<sup>3</sup> и повторяют реэкстракцию в тех же условиях. Водные слои сливают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски, которую затем разрушают, добавляя по каплям раствор сернокислого гидразина. К полученному раствору добавляют 4 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б мышьяка, добавляют по 20 мл смеси кислот, раствор разбавляют до 150 см<sup>3</sup> водой, добавляют по 1 мл 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, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения ( $Y$ ) результатов определения в процентах не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$Y = 0,004 + 0,05X,$$

где  $X$  — массовая доля мышьяка в сплаве, %.

**Изменение № 2 ГОСТ 1953.15—79 Бронзы оловянные. Методы определения мышьяка**

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 16.08.90 № 2415

Дата введения 01.03.91

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «в оловянных бронзах по ГОСТ 613—79 и ГОСТ 614—73»;

второй абзац исключить.

Пункт 1.1. Заменить слова: «по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях» на «по ГОСТ 25086—87 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1—79».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «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 до 0,05 »	0,007	0,01
» 0,05 » 0,15 »	0,01	0,01

(Продолжение см. с. 92)

(Продолжение изменения к ГОСТ 1953.15—79)

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.4.3—2.4.5: «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—78 или методом добавок, в соответствии с ГОСТ 25086—87.

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

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

Раздел 3 дополнить пунктами — 3.4.3, 3.4.4: «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—78, или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87».

(ИУС № 11 1990 г.)

---