

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ
И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

БЗ 8—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения мышьяка

Steels alloyed and highalloyed.
Methods for the determination of arsenic

ГОСТ
12358—82*

Взамен
ГОСТ 12358—66

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.01.82 № 382 дата введения установлена

01.07.82

Ограничение срока действия снято по протоколу № 2—92 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 2—93)

Настоящий стандарт устанавливает непламенный атомно-абсорбционный метод определения мышьяка (при массовой доле от 0,0002 до 0,005 %), фотометрический метод определения мышьяка (при массовой доле от 0,002 до 0,05 %), потенциометрический метод определения мышьяка (при массовой доле от 0,05 до 0,2 %) в легированных и высоколегированных сталях.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1508—79.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

2. НЕПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2.1. Сущность метода

Метод основан на измерении величины поглощения излучения свободными атомами мышьяка при $\lambda = 193,7$ нм, образующимися при введении анализируемого раствора в графитовую кювету. Мышьяк предварительно отделяют от сопутствующих элементов стали дистилляцией в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии сернокислого гидразина и бромистого калия или осаждением в виде сульфида тиоацетамидом в сернокислом растворе концентрации 0,5 моль/дм³ с использованием в качестве коллектора сульфида меди.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с графитовой кюветой.

Лампа на мышьяк.

Термометр.

Аргон газообразный и жидкий по ГОСТ 10157—79.

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204—69.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80 и разбавленная 1:1.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты и перемешивают; и разбавленная 1:1; готовят непосредственно перед использованием.

Издание официальное

★

Перепечатка воспрещена

* Переиздание (декабрь 1998 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10—86)

© Издательство стандартов, 1982
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 500 г/дм³.
Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 или по ГОСТ 24147—80.
Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79.
Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 50 г/дм³.
Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 50 г/дм³.
Ксилол по ГОСТ 9949—76.
Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74.
Тиацетамид, перекристаллизованный в ксилоле, раствор 20 г/дм³.
Перекристаллизация тиацетамида: 30 г тиацетамида растворяют в 100 см³ ксилола при 85—90 °С при перемешивании. Верхний слой раствора осторожно сливают в сухой стакан вместимостью 600—800 см³. В стакан с остатком прибавляют 100 см³ ксилола и снова растворяют при 85—90 °С. Верхний слой раствора тиацетамида сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см³. Операцию повторяют 4—5 раз. Остаток отбрасывают. Полученный раствор охлаждают в проточной воде. Выпавшие кристаллы тиацетамида отфильтровывают на воронку Бюхнера с двумя фильтрами средней плотности (белая лента). Кристаллы промывают 2—3 раза ксилолом, высушивают на воздухе.
Медь марки М00бк по ГОСТ 859—78.
Медь азотнокислая, раствор 10 г/дм³: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 15—20 см³ азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.
1 см³ раствора содержит 0,01 г меди.
Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 или по НТД.
Натрий мышьяковистокислый орто (Na₃AsO₃).
Ангидрид мышьяковистый марки «рафинированный» по ГОСТ 1973—77.
Стандартные растворы мышьяка.
Раствор А: 0,132 г ангидрида мышьяковистого растворяют в 5 см³ раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см³ и прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.
Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: 0,256 г мышьяковистокислого натрия орто растворяют в 200 см³ воды и далее поступают как при приготовлении раствора из мышьяковистого ангидрида.
1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0001 г мышьяка.
Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.
1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.
Раствор Б готовят непосредственно перед применением.
Раствор В: 10 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят непосредственно перед применением.
1 см³ стандартного раствора В содержит 0,000001 г мышьяка.
Универсальная индикаторная бумага, рН 1—10.
2.1, 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).
2.3. Проведение анализа
2.3.1. *Определение мышьяка после предварительного отделения дистиляцией в виде треххлористого мышьяка*

Т а б л и ц а 1

Массовая доля мышьяка, %	Масса навески, г
От 0,0002 до 0,001	0,5
Св. 0,001 ▶ 0,002	0,25
▶ 0,002 ▶ 0,005	0,1

Массу навески стали в зависимости от массовой доли мышьяка (см. табл. 1) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, 10 см³ серной кислоты и 10 см³ ортофосфорной кислоты (1:1). Стакан или колбу накрывают часовым стеклом и растворяют навеску стали при умеренном нагревании. Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно добавляют 30 см³ соляной кислоты (1:1) и

переносят раствор в колбу дистилляционного аппарата. К раствору добавляют 0,5 г бромистого калия, 0,5 г сернокислого гидразина и медленно дистиллируют треххлористый мышьяк, нагревая раствор не выше 120 °С. Дистиллят собирают в стакан-приемник вместимостью 100 см³, содержащий 10 см³ воды. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $\frac{2}{3}$ первоначального объема раствора.

К дистилляту прибавляют 10 см³ азотной кислоты, выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 5 см³ горячей азотной кислоты (1:1), охлаждают, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть полученного раствора, равную 0,05 см³, вводят его в графитовую кювету и фиксируют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Кювету прожигают при максимальной температуре в течение 5 с.

Одновременно с выполнением определения проводят контрольный опыт.

Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.3.2. *Определение мышьяка после предварительного отделения тиаоацетамидом в виде сульфида*

Массу навески стали в зависимости от массовой доли мышьяка определяют по табл. 1, помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стакан или колбу часовым стеклом и растворяют навеску пробы при нагревании; охлаждают. Приливают 20 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до выделения густых паров серной кислоты; охлаждают. Соли растворяют в 40—50 см³ воды при нагревании, приливают 10 см³ раствора винной кислоты, раствор нагревают в течение 5—10 мин, охлаждают, добавляют аммиака до pH 8—9 по универсальному индикатору и нагревают раствор в течение 15—20 мин при 90—95 °С до полного растворения осадка, охлаждают. К раствору приливают серной кислоты (1:1) до pH 2 по универсальному индикатору и 10 см³ в избыток, доливают раствор водой до 180 см³ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г солянокислого гидроксилана и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 см³ раствора тиаоацетамида, 1 см³ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплом месте плиты, прибавляют 10 см³ раствора тиаоацетамида, оставляют стоять при 85—90 °С 30—40 мин и охлаждают.

Через 4 ч осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра средней плотности (белая лента), промывают 6—7 раз водой, растворяют сульфиды в 30—40 см³ горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) порциями по 10 см³. Промывают осадок на фильтре горячей водой 3—4 раза, фильтр отбрасывают. Раствор выпаривают до влажных солей, к сухому остатку приливают 5 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей.

Осадок растворяют в 5 см³ горячей азотной кислоты (1:1), переливают раствор в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть раствора, равную 0,05 см³, вводят в графитовую кювету и фиксируют величину поглощения излучения с помощью регистрирующего устройства. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Кювету прожигают при максимальной температуре в течение 5 с.

Одновременно с выполнением определения проводят контрольный опыт.

Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.3.3. *Проведение измерения*

Включение прибора, настройку спектрофотометра на резонансное излучение при $\lambda = 193,7$ нм, регулировку блока управления, блока атомизации проводят согласно описанию, прилагаемому к прибору.

Условия определения мышьяка:

- аналитическая линия — 193,7 нм;
- время высушивания при 145 °С — 15 с;
- время разложения при 900 °С — 12 с;
- время атомизации при 2250 °С — 5 с.

Определение проводят в минимальном потоке аргона с отключением его на 8 с на стадии атомизации.

2.3.4. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа при массовой доле мышьяка от 0,0002 до 0,001 %; по 0,25 г карбонильного железа при массовой доле мышьяка свыше 0,001 до 0,002 % или по 0,1 г карбонильного железа при массовой доле мышьяка свыше 0,002 до 0,005 %. В пять стаканов или колб приливают последовательно 1, 2,

3, 4, 5 см³ стандартного раствора В мышьяка. Шестой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы или колбы приливают по 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стаканы или колбы часовыми стеклами и растворяют навески карбонильного железа при нагревании. Далее поступают как указано в пп. 2.3.1 или 2.3.2. Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям концентраций мышьяка строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m₁ — масса навески стали, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности P = 0,95 не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0002 до 0,0005	0,0002
Св. 0,0005 » 0,0010	0,0005
» 0,0010 » 0,0025	0,0010
» 0,0025 » 0,0050	0,0015
» 0,005 » 0,010	0,003
» 0,010 » 0,020	0,005
» 0,020 » 0,050	0,007
» 0,05 » 0,10	0,010
» 0,10 » 0,20	0,015

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании синего мышьяково-молибденового комплекса в результате взаимодействия пентавалентного мышьяка с молибденовокислым аммонием в присутствии восстановителя — сернокислого гидразина или аскорбиновой кислоты. Мышьяк предварительно отделяют от сопутствующих элементов стали отгонкой в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии сернокислого гидразина и бромистого калия или осаждением в виде сульфида тиаоацетамидом в сернокислом растворе концентрации 0,5 моль/дм³ с использованием в качестве коллектора сульфида меди.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотокolorиметр или фотоэлектроколориметр.

Термометр.

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204—69.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78, 5 н. и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, х. ч. или ч. д. а., раствор 570 г/дм³.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80 и разбавленная 1:1.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты и перемешивают; и разбавленная 1:1. Готовят непосредственно перед использованием.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 500 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 или по ГОСТ 24147—80.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 50 г/дм³.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 50 г/дм³.

Ксилол по ГОСТ 9949—76.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962—67 или ГОСТ 18300—87.

Тиоацетамид, перекристаллизированный в ксилоле, раствор 20 г/дм³. Перекристаллизация тиоацетамида: 30 г тиоацетамида растворяют в 100 см³ ксилола при 85—90 °С при перемешивании.

Верхний слой раствора осторожно сливают в сухой стакан вместимостью 600—800 см³. В стакан с остатком прибавляют 100 см³ ксилола и снова растворяют при 85—90 °С. Верхний слой тиоацетамида сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см³. Эту операцию повторяют 4—5 раз. Остаток отфильтровывают на воронку Бюхнера с двумя фильтрами средней плотности (белая лента). Кристаллы промывают 2—3 раза ксилолом и высушивают на воздухе.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизированный из спиртового раствора.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают и выдерживают в проточной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера с фильтром средней плотности (белая лента). Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Аммоний молибденовокислый, раствор: 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 1 дм³ раствора серной кислоты концентрации 2,5 моль/дм³.

Реакционная смесь: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ приливают 100 см³ раствора молибденовокислого аммония, разбавляют водой до объема 900 см³, добавляют 10 см³ раствора сернокислого гидразина, доливают водой до метки и перемешивают; смесь растворов готовят непосредственно перед использованием.

Хлорномолибдатный реактив: 5 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды при нагревании, охлаждают. Затем в стакан вместимостью 1 дм³ приливают 500 см³ воды, 278 см³ хлорной кислоты, ч. д. а., или 230 см³ хлорной кислоты, х. ч., и постепенно при перемешивании вводят раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74 и раствор 1,5 г/дм³.

Кислота аскорбиновая пищевая, раствор 5 г/дм³.

Медь марки М006к по ГОСТ 859—78.

Медь азотнокислая, раствор 10 г/дм³: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 15—20 см³ азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,01 г меди.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79.

Ангидрид мышьяковистый марки «рафинированный» по ГОСТ 1973—77.

Натрий мышьяковистоокислый орто (Na₃AsO₃).

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,132 г ангидрида мышьяковистого растворяют в 5 см³ раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см³ и прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистоокислого натрия орто: 0,256 г мышьяковистоокислого натрия орто растворяют в 200 см³ воды и далее поступают как указано выше при приготовлении раствора из мышьяковистого ангидрида.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0001 г мышьяка.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.

Индикатор универсальный, бумага.

3.1, 3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Определение мышьяка после предварительного отделения отгонкой в виде треххлористого мышьяка*

Массу навески стали: 1 г при массовой доле мышьяка от 0,002 до 0,005 %; 0,5 г при массовой доле мышьяка свыше 0,005 до 0,01 %; 0,25 г при массовой доле мышьяка свыше 0,01 до 0,02 %; 0,1 г при массовой доле мышьяка свыше 0,02 до 0,05 % помещают в стакан или колбу вместимостью

250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, 10 см³ серной кислоты и 10 см³ ортофосфорной кислоты (1:1). Стакан или колбу накрывают часовым стеклом и растворяют навеску пробы при умеренном нагревании.

Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, осторожно добавляют 30 см³ соляной кислоты (1:1) и количественно переносят раствор в колбу дистилляционного аппарата. К раствору добавляют 0,5 г бромистого калия, 0,5 г сернокислого гидразина и медленно дистиллируют треххлористый мышьяк, нагревая раствор не выше 120 °С. Дистиллят собирают в стакан-приемник вместимостью 100 см³, содержащий 10 см³ воды.

Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $\frac{2}{3}$ первоначального объема раствора.

К дистилляту прибавляют 10 см³ азотной кислоты, нагревают до кипения и кипятят раствор в течение 5 мин, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток выдерживают 40—60 мин при 120—130 °С, охлаждают и проводят определение мышьяка с молибденовокислым аммонием (реакционная смесь) или с хлорномолибдатным реактивом.

3.3.1.1. *Определение мышьяка с молибденовокислым аммонием*

К сухому остатку добавляют 20 см³ реакционной смеси, стакан накрывают часовым стеклом и помещают на водяную кипящую баню на 10 мин. Раствор охлаждают до температуры около 20 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Стенки стакана и часовое стекло ополаскивают реакционной смесью и содержимое мерной колбы доливают той же смесью до метки и перемешивают. По истечении 30 мин после заполнения колбы измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 840 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 600 до 710 нм и от 710 до 900 нм (при наличии соответствующего светофильтра в фотоколориметре) с толщиной слоя не менее 20 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.3.1.2. *Определение мышьяка с хлорномолибдатным реактивом*

К сухому остатку прибавляют 20 см³ хлорномолибдатного реактива, 1 см³ раствора сернокислого гидразина или 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 10—15 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки хлорномолибдатным реактивом и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при $\lambda_{\text{макс}} = 840$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 600 до 710 нм и от 710 до 900 нм (при наличии соответствующего светофильтра в фотоколориметре) с толщиной слоя не менее 20 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

3.3.2. *Определение мышьяка после предварительного отделения тиаоацетида в виде сульфида*

Навеску стали массой: 1 г при массовой доле мышьяка от 0,002 до 0,005 %; 0,5 г при массовой доле мышьяка свыше 0,005 до 0,01 %; 0,25 г при массовой доле мышьяка свыше 0,01 до 0,02 % и 0,1 г при массовой доле мышьяка свыше 0,02 до 0,05 % помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стакан или колбу часовым стеклом и растворяют навеску пробы при нагревании, охлаждают. Приливают 20 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения густых паров серной кислоты, охлаждают. Соли растворяют в 40—50 см³ воды при нагревании, приливают 10 см³ раствора винной кислоты, раствор нагревают в течение 5—10 мин, охлаждают, приливают раствор аммиака до pH 8—9 по универсальному индикатору и нагревают раствор в течение 15—20 мин при 90—95 °С до полного растворения осадка, охлаждают. К раствору приливают серной кислоты (1:1) до pH 2 по универсальному индикатору и 10 см³ в избыток, доливают раствор водой до 180 см³ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г солянокислого гидроксилamina и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 см³ раствора тиаоацетида, 1 см³ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплом месте плиты, прибавляют 10 см³ раствора тиаоацетида, оставляют стоять 30—40 мин при 85—90 °С и охлаждают.

Через 4 ч осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра средней плотности (белая лента), промывают 6—7 раз водой, растворяют сульфиды в 30—40 см³ горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) порциями по 10 см³. Промывают остаток на фильтре горячей водой 3—4 раза, фильтр отбрасывают. Раствор выпаривают до 3—5 см³, добавляют 2 см³ хлорной кислоты, х. ч., или 2,5 см³ хлорной кислоты, ч. д. а. Обмывают стенки стакана водой и выпаривают до выделения паров хлорной кислоты.

После этого выпаривание до паров хлорной кислоты повторяют. Далее поступают как указано в пп. 3.3.1.1 или 3.3.1.2.

3.3.1.1—3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.3. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов или колб вместимостью 250—300 см³ помещают по 1,0 г карбонильного железа при массовой доле мышьяка от 0,002 до 0,005 %; по 0,5 г при массовой доле мышьяка свыше 0,005 до 0,01 %; по 0,25 г при массовой доле мышьяка свыше 0,01 до 0,02 %; по 0,1 г при массовой доле мышьяка свыше 0,02 до 0,05 %.

В пять стаканов или колб приливают последовательно 1, 2, 3, 4, 5 см³ стандартного раствора Б мышьяка. Шестой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы или колбы приливают по 30 см³ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стаканы или колбы часовыми стеклами и растворяют навески карбонильного железа при нагревании. Далее поступают как указано в пп. 3.3.1 или 3.3.2.

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности растворов и соответствующим им значениям концентраций мышьяка строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. 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 стали, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

3.4.1, 3.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

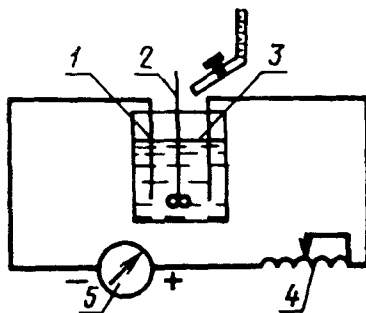
4.1. Сущность метода

Метод основан на дистилляции треххлористого мышьяка (III) из солянокислого раствора стали в присутствии бромистого калия и сернокислого гидразина и потенциометрическом титровании раствором бромноватокислого калия до получения скачка потенциала.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204—69.

Установка для потенциометрического титрования с гальванометром чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ А (см. чертеж) состоит из индикаторного платинового электрода 1; мешалки 2 (с числом оборотов 200—300 в минуту); каломельного электрода сравнения 3 со встроенным ключом тока; переменного сопротивления 4 (подбирают опытным путем в зависимости от типа милливольтмикроамперметра с таким расчетом, чтобы обеспечить нормальное положение стрелки в пределах шкалы); милливольтмикроамперметра 5.



Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80 и разбавленная 1:1.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты и перемешивают. Реактив готовят непосредственно перед применением.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, 0,01 н. раствор: 0,2784 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см³ воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор допускается готовить из фиксанала.

4.3. Проведение анализа

Навеску стали массой 2 г помещают в стакан или колбу вместимостью 600 см³, приливают 60 см³ смеси соляной и азотной кислот и 25—30 см³ серной кислоты. Если сталь содержит вольфрам, добавляют 30 см³ ортофосфорной кислоты (1:1). Стакан или колбу накрывают часовым стеклом. Растворение проводят сначала при комнатной температуре, а затем умеренно нагревают до полного растворения навески. Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно добавляют 100 см³ соляной кислоты (1:1) и количественно переносят раствор в колбу дистиляционного аппарата вместимостью 250 см³. К раствору добавляют 1 г бромистого калия, 3 г сернокислого гидразина и медленно дистиллируют треххлористый мышьяк, нагревая раствор не выше 120 °С. Дистиллят собирают в стакан-приемник вместимостью 400 см³, содержащий 40 см³ воды. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $\frac{2}{3}$ первоначального объема раствора.

Стакан с дистиллятом помещают в прибор для потенциометрического титрования, опускают мешалку и электроды, мешалку приводят во вращение и перемешивают раствор в течение 0,5—1 мин. Затем, не выключая мешалку, раствор титруют, добавляя по каплям раствор бромноватокислого калия из микробюретки до получения скачка потенциала.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,000375}{m} \cdot 100,$$

где V — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

0,000375 — массовая концентрация точно 0,01 н. раствора бромноватокислого калия, выраженная в граммах мышьяка, г/см³;

m — масса навески стали, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P \approx 0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4.4.1, 4.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

Редактор *В.Н.Копысов*
Технический редактор *Л.А.Кузнецова*
Корректор *В.Е.Нестерова*
Компьютерная верстка *А.Н.Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 17.02.99. Подписано в печать 17.03.99. Усл.печл. 1,40. Уч.-издл. 1,10.
Тираж 157 экз. С 2256. Зак. 226.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102