

## ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

## Метод определения мышьяка

Metallic chrome  
Method for determination of arsenic

ГОСТ  
13020.12—85

(СТ СЭВ 4511—84)

ОКСТУ 0809

Взамен  
ГОСТ 13020.12—75

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1413 срок действия установлен

с 01.07.86

до 01.07.96

## Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения мышьяка в металлическом хроме (при массовой доле мышьяка от 0,002 до 0,012 %).

Метод основан на образовании мышьяково-молибденовой кислоты и последующем восстановлении ее в хлоркислой среде сернокислым гидразином или аскорбиновой кислотой до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 590 до 900 нм.

Мышьяк предварительно отделяют от мешающих элементов отгонкой в виде треххлористого мышьяка.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4511—84.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916—79.

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Прибор для отгонки мышьяка по ГОСТ 14204—69 или иной конструкции.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 или по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:2.

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

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 или по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 2:3.

Кислота хлорная, 42 или 57 %-ный раствор.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Спирт этиловый, ректифицированный по ГОСТ 5962—67.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, при необходимости перекристаллизованный из спиртового раствора: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см<sup>3</sup> воды при нагревании до 80 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают, приливают 300 см<sup>3</sup> этилового спирта, перемешивают и через 1 ч осадок под вакуумом отфильтровывают на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74 и 0,15 %-ный свежеприготовленный раствор.

Кислота аскорбиновая, 0,5 %-ный свежеприготовленный раствор.

Хлорномолибдатная смесь I: 5,0 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды при нагревании, после чего охлаждают. Затем в стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вливают 500 см<sup>3</sup> воды, добавляют 230 см<sup>3</sup> 57 %-ного или 312 см<sup>3</sup> 42 %-ного раствора хлорной кислоты и перемешивают.

Постепенно, перемешивая, вводят раствор молибдата аммония, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Хлорномолибдатная смесь II: 8,1 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см<sup>3</sup> воды. В стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вливают 300 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 345 см<sup>3</sup> 57 %-ного или 468 см<sup>3</sup> 42 %-ного раствора хлорной кислоты и перемешивают. Затем постепенно, перемешивая, вводят охлажденный раствор молибдата аммония, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, добавляют до метки водой и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 50 %-ный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Хлорная вода. Вода, насыщенная хлором, приготовленная непосредственно перед применением.

Мышьяка трехокись.

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А: 0,1320 г трехокси мышьяка растворяют в 5 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup> и прибавляют разбавленной серной кислоты до нейтральной реакции по лакмусу. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация мышьяка в растворе А равна 0,0001 г/см<sup>3</sup>;

раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Массовая концентрация мышьяка в растворе Б равна 0,00001 г/см<sup>3</sup>.

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску пробы массой 1,0 г при содержании мышьяка до 0,006 % и 0,5 г при содержании мышьяка свыше 0,006 % помещают в дистилляционную колбу. В пробирку-приемник наливают 10 см<sup>3</sup> хлорной воды, помещают в сосуд со льдом и собирают прибор. Из капельной воронки приливают 40 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты и кипятят содержимое колбы до растворения навески.

После охлаждения раствора в колбу из капельной воронки приливают 15 см<sup>3</sup> хлорной воды и отгоняют в пробирку-приемник 30 см<sup>3</sup> дистиллята.

Затем охлаждают дистилляционную колбу, переносят из нее раствор и дистиллят из пробирки-приемника в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, ополаскивают все части аппарата водой и присоединяют промывную жидкость к основному раствору.

Раствор кипятят в течение 10 мин, накрыв стакан часовым стеклом, охлаждают, ополаскивают стекло и стенки стакана водой и выпаривают раствор до объема 10—15 см<sup>3</sup> без кипячения. После этого раствор охлаждают, переносят в дистилляционную колбу и ополаскивают стенки стакана 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты. К раствору прибавляют 0,5 г бромистого калия, 0,2 г сернокислого гидразина и присоединяют к колбе перегонный аппарат. В пробирку-приемник, охлаждаемую льдом, предварительно наливают 10 см<sup>3</sup> воды. Отгонку ведут до тех пор, пока объем раствора в колбе не станет равным 3—5 см<sup>3</sup>.

Дистиллят переносят в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Стенки приемника ополаскивают 15 см<sup>3</sup> разбавленной азотной кислоты. Небольшим количеством воды ополаскивают барботер и холодильник, собирая промывную жидкость в тот же стакан. Раствор выпаривают досуха (при слабом нагревании), а затем выдерживают в сушильном шкафу при температуре (130±5) °С в течение 30—40 мин.

3.1.1. Если в качестве восстановителя применяют сернистый гидразин, к сухому остатку прибавляют 20 см<sup>3</sup> хлорномолибдатной смеси I и 1 см<sup>3</sup> раствора сернистого гидразина, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на кипящей бане в течение 10—20 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, ополаскивают стенки стакана хлорномолибдатной смесью I, доливают этой же смесью до метки и перемешивают.

3.1.2. Если в качестве восстановителя применяют аскорбиновую кислоту, к сухому остатку приливают 20 см<sup>3</sup> хлорномолибдатной смеси II и 1 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на кипящей бане в течение 10—20 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, споласкивают стенки стакана хлорномолибдатной смесью II, доливают этой же смесью раствор до метки и перемешивают.

3.2. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 590 до 900 нм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы или методом сравнения по стандартным образцам металлического хрома, близким по составу к анализируемому металлическому хрому и проведенным через все стадии анализа.

### 3.3. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов из семи вместимостью по 50 см<sup>3</sup> помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 и 0,00006 г мышьяка.

В каждый стакан прибавляют по 15 см<sup>3</sup> разбавленной азотной кислоты, выпаривают растворы почти досуха и выдерживают в сушильном шкафу при температуре  $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 30—40 мин. Раствор седьмого стакана, не содержащий стандартного раствора Б, служит для проведения контрольного опыта на содержание мышьяка в реактивах.

Далее поступают, как указано в п. 3.1.1 или 3.1.2. По полученным значениям оптических плотностей и соответствующему им содержанию мышьяка строят градуировочный график.

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю мышьяка ( $X$ ) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

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

где  $m_1$  — масса мышьяка в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

$m$  — масса навески, г.

4.2. Массовую долю мышьяка ( $X_1$ ) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C(D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где  $C$  — массовая доля мышьяка в стандартном образце, %;

$D$  — оптическая плотность анализируемого раствора металлического хрома;

$D_2$  — оптическая плотность раствора контрольного опыта;

$D_1$  — оптическая плотность раствора стандартного образца.

4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,005 включ	0,002
Св 0,005 » 0,012 »	0,003