МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

Б3 8—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15—194:546.19.06:006.354 Группа В39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 12358—82*

Взамен ГОСТ 12358—66

Steels alloyed and highalloyed.
Methods for the determination of arsinic

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 λ =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/дм^3 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 см^3 соляной кислоты приливают 50 см^3 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/дм^3.

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/дм^3.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 50 г/дм^3.

Ксилол по ГОСТ 9949—76.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74.

Тиоацетамид, перекристаллизованный в ксилоле, раствор 20 г/дм^3.

Перекристаллизация тиоацетамида: 30 г тиоацетамида растворяют в 100 см^3 ксилола при 85—90 °С при перемешивании. Верхний слой раствора осторожно сливают в сухой стакан вместимостью 600—800 см^3. В стакан с остатком прибавляют 100 см^3 ксилола и снова растворяют при 85—90 °С. Верхний слой раствора тиоацетамида сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см^3. Операцию повторяют 4—5 раз. Остаток отбрасывают. Полученный раствор охлаждают в проточной воде. Выпавшие кристаллы тиоацетамида 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/дм^3: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 15—20 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,01 г меди.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 или по НТД.

Натрий мышьяковистокислый орто (Na_3AsO_3).

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

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,132 г ангидрида мышьяковистого растворяют в 5 см^3 раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см^3 и прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: 0,256 г мышьяковистокислого натрия орто растворяют в 200 см^3 воды и далее поступают как при приготовлении раствора из мышьяковистого ангидрида.

1 см^3 стандартного раствора А содержит 0,0001 г мышьяка.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.

Раствор Б готовят непосредственно перед применением.

Раствор В: 10 см^3 стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают; готовят непосредственно перед применением.

1 см^3 стандартного раствора В содержит 0,000001 г мышьяка.

Универсальная индикаторная бумага, pH 1—10.

2.1, 2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Определение мышьяка после предварительного отделения дистилляцией в виде треххлористого мышьяка*

Таблица 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 см^3, приливают 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот, 10 см^3 серной кислоты и 10 см^3 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 см^3 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 $см^3$, содержащий 10 $см^3$ воды. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $^2/_3$ первоначального объема раствора.

К дистилляту прибавляют 10 $см^3$ азотной кислоты, выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ горячей азотной кислоты (1:1), охлаждают, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть полученного раствора, равную 0,05 $см^3$, 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 тиоацетамидом в виде сульфида*

Массу навески стали в зависимости от массовой доли мышьяка определяют по табл. 1, помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стакан или колбу часовым стеклом и растворяют навеску пробы при нагревании; охлаждают. Приливают 20 $см^3$ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до выделения густых паров серной кислоты; охлаждают. Соли растворяют в 40—50 $см^3$ воды при нагревании, приливают 10 $см^3$ 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 $см^3$ в избыток, доливают раствор водой до 180 $см^3$ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г солянокислого гидроксиламина и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 $см^3$ раствора тиоацетамида, 1 $см^3$ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплом месте плиты, прибавляют 10 $см^3$ раствора тиоацетамида, 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 $см^3$ горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) порциями по 10 $см^3$. Промывают осадок на фильтре горячей водой 3—4 раза, фильтр отбрасывают. Раствор выпаривают до влажных солей, к сухому остатку приливают 5 $см^3$ азотной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей.

Осадок растворяют в 5 $см^3$ горячей азотной кислоты (1:1), переливают раствор в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть раствора, равную 0,05 $см^3$, 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 λ =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 $см^3$ 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 см^3 стандартного раствора В мышьяка. Шестой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы или колбы приливают по 30 см^3 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;

m_1 — 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.

Таблица 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 пятивалентного 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 тиоацетамидом в сернокислом растворе концентрации 0,5 моль/дм^3 с использованием в качестве коллектора сульфида меди.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотоколориметр 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/дм^3.

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

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см^3 соляной кислоты приливают 50 см^3 азотной кислоты и перемешивают; и разбавленная 1:1. Готовят непосредственно перед использованием.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 500 г/дм^3.

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/дм^3.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 50 г/дм^3.

Ксилол по ГОСТ 9949—76.

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

Тиоацетамид, перекристаллизованный в ксилоле, раствор 20 г/дм^3. Перекристаллизация тиоацетамида: 30 г тиоацетамида растворяют в 100 см^3 ксилола при 85—90 °С при перемешивании.

Верхний слой раствора осторожно сливают в сухой стакан вместимостью 600—800 см^3. В стакан с остатком прибавляют 100 см^3 ксилола и снова растворяют при 85—90 °С. Верхний слой тиоацетамида сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см^3. Эту операцию повторяют 4—5 раз. Остаток отбрасывают. Полученный раствор охлаждают в проточной воде. Выпавшие кристаллы тиоацетамида 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, перекристаллизованный из спиртового раствора.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см^3 воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) в стакан, содержащий 300 см^3 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 см^3 и высушивают на воздухе.

Аммоний молибденовокислый, раствор: 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 1 дм^3 раствора серной кислоты концентрации 2,5 моль/дм^3.

Реакционная смесь: в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 приливают 100 см^3 раствора молибденовокислого аммония, разбавляют водой до объема 900 см^3, добавляют 10 см^3 раствора сернокислого гидразина, доливают водой до метки и перемешивают; смесь растворов готовят непосредственно перед использованием.

Хлорномолибдатный реактив: 5 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см^3 воды при нагревании, охлаждают. Затем в стакан вместимостью 1 дм^3 приливают 500 см^3 воды, 278 см^3 хлорной кислоты, ч. д. а., или 230 см^3 хлорной кислоты, х. ч., и постепенно при перемешивании вводят раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74 и раствор 1,5 г/дм^3.

Кислота аскорбиновая пищевая, раствор 5 г/дм^3.

Медь марки М00бк по ГОСТ 859—78.

Медь азотнокислая, раствор 10 г/дм^3: 1 г металлической меди растворяют при нагревании в 15—20 см^3 азотной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,01 г меди.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79.

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

Натрий мышьяковистокислый орто (Na_3AsO_3).

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,132 г ангидрида мышьяковистого растворяют в 5 см^3 раствора гидроокиси натрия, разбавляют водой до 200 см^3 и прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: 0,256 г мышьяковистокислого натрия орто растворяют в 200 см^3 воды и далее поступают как указано выше при приготовлении раствора из мышьяковистого ангидрида.

1 см^3 стандартного раствора А содержит 0,0001 г мышьяка.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

1 см^3 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 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот, 10 $см^3$ серной кислоты и 10 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$, содержащий 10 $см^3$ воды.

Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $^2/_3$ первоначального объема раствора.

К дистилляту прибавляют 10 $см^3$ 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 $см^3$ 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 $см^3$. 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 $см^3$ хлорномолибдатного реактива, 1 $см^3$ раствора сернокислого гидразина или 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и нагревают раствор на кипящей водяной бане в течение 10—15 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают до метки хлорномолибдатным реактивом и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при $\lambda_{макс}$ = 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 тиоацетамидом 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 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот, накрывают стакан или колбу часовым стеклом и растворяют навеску пробы при нагревании, охлаждают. Приливают 20 $см^3$ серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения густых паров серной кислоты, охлаждают. Соли растворяют в 40—50 $см^3$ воды при нагревании, приливают 10 $см^3$ 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 $см^3$ в избыток, доливают раствор водой до 180 $см^3$ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г солянокислого гидроксиламина и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 $см^3$ раствора тиоацетамида, 1 $см^3$ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплом месте плиты, прибавляют 10 $см^3$ раствора тиоацетамида, 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 $см^3$ горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) порциями по 10 $см^3$. Промывают остаток на фильтре горячей водой 3—4 раза, фильтр отбрасывают. Раствор выпаривают до 3—5 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ хлорной кислоты, х. ч., или 2,5 $см^3$ 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 см^3 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 см^3 стандартного раствора Б мышьяка. Шестой стакан или колба служит для проведения контрольного опыта. Во все стаканы или колбы приливают по 30 см^3 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

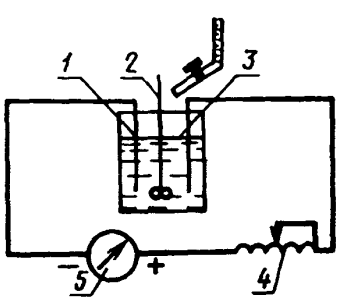
4.1. Сущность метода

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 см^3 соляной кислоты приливают 50 см^3 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 $см^3$ воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, 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 $см^3$, приливают 60 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот и 25—30 $см^3$ серной кислоты. Если сталь содержит вольфрам, добавляют 30 $см^3$ 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 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и количественно переносят раствор в колбу дистилляционного аппарата вместимостью 250 $см^3$. 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 $см^3$, содержащий 40 $см^3$ воды. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $^2/_3$ 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, $см^3$;

V_1 — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, $см^3$;

0,000375 — массовая концентрация точно 0,01 н. раствора бромноватокислого калия, выраженная в граммах мышьяка, $г/см^3$;

m — масса навески стали, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ 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.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 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

gost.e-ecolog.ru