

ГОСТ 12358—2002

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения мышьяка

Издание официальное

БЗ 12—2000/412

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|--------------------------|---|
| Республика Армения | Армгосстандарт |
| Республика Беларусь | Госстандарт Республики Беларусь |
| Кыргызская Республика | Кыргызстандарт |
| Республика Молдова | Молдовастандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Республика Таджикистан | Таджикстандарт |
| Туркменистан | Главгосслужба «Туркменстандартлары» |
| Республика Узбекистан | Узгосстандарт |
| Украина | Госстандарт Украины |

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 11 сентября 2002 г. № 331-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 12358—2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 мая 2003 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 12358—82

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

| | |
|--|---|
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Общие требования | 2 |
| 4 Нефламенный атомно-абсорбционный метод определения мышьяка | 2 |
| 5 Фотометрический метод определения мышьяка | 4 |
| 6 Потенциометрический метод определения мышьяка | 6 |
| 7 Обработка результатов | 7 |

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения мышьяка

Alloyed and highalloyed steels.
Methods for determination of arsenic

Дата введения 2003—05—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает непламенный атомно-абсорбционный (при массовой доле мышьяка от 0,0002 % до 0,01 %), фотометрический (при массовой доле мышьяка от 0,002 % до 0,2 %) и потенциометрический (при массовой доле мышьяка от 0,05 % до 0,2 %) методы определения мышьяка в легированных и высоколегированных сталях.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 859—2001 Медь. Марки
- ГОСТ 1973—77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия
- ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия
- ГОСТ 4160—74 Калий бромистый. Технические условия
- ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4457—74 Калий бромноватокислый. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
- ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия
- ГОСТ 5841—74 Гидразин серноокислый
- ГОСТ 5962—67* Спирт этиловый ректифицированный. Технические условия
- ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия
- ГОСТ 9949—76 Ксилол каменноугольный. Технические условия
- ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 14204—69 Прибор для отделения мышьяка в сталях, чугунах и сплавах. Технические условия
- ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия
- ГОСТ 19522—74 Аммоний роданистый технический. Технические условия
- ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000.

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

4 Непламенный атомно-абсорбционный метод определения мышьяка

4.1 Сущность метода

Метод основан на измерении значения поглощения резонансного излучения свободными атомами мышьяка при длине волны 193,7 нм, образующимися при введении анализируемого раствора в графитовую печь.

Мышьяк предварительно отделяют дистилляцией от основных компонентов стали в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии сернокислого гидразина и бромистого калия или осаждением тиацетамидом в виде сульфида в 0,5 моль/дм³ сернокислом растворе в присутствии коллектора сульфида меди и винной кислоты в качестве комплексообразующего вещества.

4.2 Аппаратура, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями, снабженный графитовым атолизатором.

Лампа для определения мышьяка.

Микропипетки вместимостью 20 и 50 мклм³.

Аргон высокой чистоты по ГОСТ 10157 и смесь аргона с 5 % водорода.

Аппарат для отделения мышьяка по ГОСТ 14204 или любого другого типа.

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

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

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная 1:1 и раствор 2,5 моль/дм³.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552 и разбавленная 1:1.

Смесь соляной и азотной кислот (3:1): к 150 см³ соляной кислоты добавляют 50 см³ азотной кислоты и перемешивают; готовят непосредственно перед применением.

Смесь соляной и азотной кислот, разбавленная (1:1): к 150 см³ соляной кислоты добавляют 50 см³ азотной кислоты, 200 см³ воды и перемешивают; готовят непосредственно перед применением.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760 или ГОСТ 24147.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456.

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

Калий бромистый по ГОСТ 4160.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор 50 г/см³.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841.

Ксилол по ГОСТ 9949.

Тиацетамид, перекристаллизованный в ксилоле, раствор 20 г/дм³.

Перекристаллизация тиацетамидом: 30 г тиацетамидом 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 тиацетамидом сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см³. Операцию проводят 4—5 раз. Остаток выбрасывают. Полученный раствор охлаждают в проточной воде. Выпавшие кристаллы тиацетамидом отфильтровывают на воронку Бюхнера с двумя фильтрами «белая лента». Кристаллы промывают 2—3 раза ксилолом, высушивают на воздухе.

Медь марки М00бк по ГОСТ 859.

Медь азотнокислая, раствор 0,01 г/см³: 1 г меди растворяют при нагревании в 15—20 см³ азотной кислоты (1:1). Раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, разбавляют водой до 100 см³ и перемешивают.

Железо металлическое, ос.ч., карбонильное.

Универсальная индикаторная бумага, рН 1—10.

Ангидрид мышьяковистый марки «рафинированный» по ГОСТ 1973.

Натрий мышьяковистокислый орто (Na₃AsO₃ · H₂O).

Стандартные растворы мышьяка.

Раствор А: 0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см³ раствора гидроксида натрия, разбавляют водой до 200 см³ и прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по

универсальной индикаторной бумаге. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: 0,2801 г мышьяковистокислого натрия орто растворяют в 200 см³ воды, прибавляют серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

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 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.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Приготовление испытуемого раствора

4.3.1.1 Отделение мышьяка дистилляцией в виде треххлористого мышьяка

Взвешивают навеску пробы в соответствии с таблицей 1. Результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Навеску помещают в стакан (или колбу) вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (3:1), 20 см³ серной кислоты (1:1) и 10 см³ ортофосфорной кислоты (1:1).

Таблица 1

| Массовая доля мышьяка, % | Масса навески, г | Аликвотная часть раствора, мкдм ³ |
|---------------------------|------------------|--|
| От 0,0002 до 0,001 включ. | 0,5 | 50 |
| Св. 0,001 » 0,002 » | 0,25 | 50 |
| » 0,002 » 0,005 » | 0,1 | 50 |
| » 0,005 » 0,01 » | 0,1 | 20 |

Стакан (или колбу) накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании. Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. После охлаждения осторожно добавляют 30 см³ соляной кислоты (1:1) и переносят раствор в колбу для отделения мышьяка. К раствору добавляют 0,5 г бромистого калия, 0,5 г сернокислого гидразина и медленно дистиллируют треххлористый мышьяк в аппарате для дистилляции при 110—120 °С в колбонагревателе. 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. К дистилляту прибавляют 10 см³ азотной кислоты.

4.3.1.2 Отделение мышьяка осаждением в виде сульфида тиацетамидом

Взвешивают навеску пробы в соответствии с таблицей 1. Результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Навеску помещают в стакан (или колбу) вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (3:1), накрывают стакан (или колбу) часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании, охлаждают, снимают часовое стекло, ополоснув его небольшим количеством воды. Приливают 20 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до начала выделения 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 рН 8—9 по универсальному индикатору и нагревают раствор в течение 15—20 мин при 90—95 °С до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты, охлаждают. К раствору приливают серной кислоты (1:1) до рН 2 по универсальной индикаторной бумаге и 10 см³ в избыток, доливают раствор до 180 см³ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г гидроксилamina гидрохлорида и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 см³ раствора тиацетамида, 1 см³ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплом месте плиты, прибавляют еще 10 см³ раствора тиацетамида, оставляют стоять при 85—90 °С 30—40 мин и охлаждают. Через 4—18 ч осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра «белая лента», промывают 6—7 раз холодной водой. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 30—40 см³ (порциями по 10 см³) горячей смеси соляной и азотной кислот, разбавленной (1:1), и промывают фильтр горячей водой 3—4 раза, собирая

фильтрат и промывные воды в стакан (или колбу), в котором проводилось осаждение. Фильтр отбрасывают.

4.3.2 Спектрометрическое измерение

Испытуемый раствор, приготовленный по 4.3.1.1 или 4.3.1.2, выпаривают досуха. Соли растворяют при нагревании в 5 см³ азотной кислоты (1:1), накрывая стакан (или колбу) часовым стеклом и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть раствора, равную 20—50 мкдм³ (таблица 1), вводят в графитовую печь и фиксируют значение поглощения резонансного излучения свободными атомами мышьяка при длине волны 193,7 нм. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Печь прожигают при максимальной температуре в течение 5 с.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

4.3.3 Подготовка прибора к измерению

Включение прибора, настройку спектрофотометра на резонансное излучение, регулировку блока управления, блока автоматизации проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Условия определения мышьяка:

аналитическая линия (λ) — 193,7 нм;

спектральная ширина щели — 0,7 нм;

время высушивания при 145 °С — 15 с;

время разложения при 900 °С — 12 с;

время атомизации при 2250 °С — 5 с;

режим инертного газа — минимальный с отключением на стадии атомизации.

4.3.4 Построение градуировочного графика

В стаканы (или колбы) вместимостью 250—300 см³ помещают навески карбонильного железа в количестве, соответствующем массе навески пробы (таблица 1), и отмеренные количества стандартного раствора В мышьяка (таблица 2).

Таблица 2

| Массовая доля мышьяка, % | Объем стандартного раствора В мышьяка, см ³ |
|---------------------------|--|
| От 0,0002 до 0,005 включ. | 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 |
| Св. 0,005 » 0,01 » | 0,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 |

Во все стаканы приливают кислоты, как при растворении пробы, и далее поступают, как указано в 4.3.1—4.3.3.

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график.

5 Фотометрический метод определения мышьяка

5.1 Сущность метода

Метод основан на образовании синего мышьяково-молибденового комплекса в результате взаимодействия пентавалентного мышьяка с молибденовокислым аммонием в присутствии восстановителя — сернистого гидразина или аскорбиновой кислоты.

Мышьяк предварительно отделяют от основных компонентов стали дистилляцией в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии сернистого гидразина и бромистого калия или осаждением тиацетамидом в виде сульфида в 0,5 моль/дм³ сернистым раствором в присутствии коллектора сульфида меди и винной кислоты в качестве комплексообразующего вещества.

5.2 Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота хлорная, х.ч., плотностью 1,51 г/см³, или ч.д.а., плотностью 1,22 г/см³.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962 или ГОСТ 18300.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через 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 «белая лента». Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Аммоний молибденовокислый, раствор 10 г/дм³ в серной кислоте 2,5 моль/дм³.

Гидразин серноокислый, раствор 1,5 г/дм³.

Молибдато-гидразиновая реакционная смесь: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ приливают 100 см³ раствора молибденовокислого аммония, разбавляют водой до объема 900 см³, добавляют 10 см³ раствора серноокислого гидразина, доливают водой до метки и перемешивают; реакционную смесь готовят в день применения.

Хлорномолибдатный реактив: 5 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 см³ воды при нагревании, охлаждают. Затем в мерную колбу вместимостью 1 дм³ приливают 500 см³ воды, 280 см³ хлорной кислоты ч.д.а. или 230 см³ хлорной кислоты х.ч. и постепенно при перемешивании вводят раствор молибденовокислого аммония. Раствор доливают водой до метки и перемешивают; готовят в день применения.

Кислота аскорбиновая, раствор 5 г/дм³; готовят в день применения.

Остальные реактивы, аппаратура и растворы — по 4.2.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Взвешивают навеску пробы в соответствии с таблицей 3. Результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Навеску помещают в стакан (или колбу) вместимостью 250—300 см³.

Таблица 3

| Массовая доля мышьяка, % | Масса навески, г | Разбавление, см ³ | Объем аликвотной части раствора, см ³ |
|--------------------------|------------------|------------------------------|--|
| От 0,002 до 0,005 включ. | 1 | — | — |
| Св. 0,005 » 0,01 » | 0,5 | — | — |
| » 0,01 » 0,02 » | 0,2 | — | — |
| » 0,02 » 0,05 » | 0,2 | 50 | 25 |
| » 0,05 » 0,10 » | 0,2 | 50 | 10 |
| » 0,10 » 0,20 » | 0,2 | 50 | 5 |

Далее поступают, как указано в 4.3.1, 4.3.1.1, 4.3.1.2, отделяя мышьяк от основных компонентов стали в виде сульфида тиоацетамидом или дистилляцией.

Испытуемый раствор, приготовленный по 4.3.1.1 или 4.3.1.2, выпаривают до объема 30—40 см³.

При массовой доле мышьяка от 0,02 % до 0,2 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора 25—5 см³ (таблица 3) помещают в стакан вместимостью 100 см³.

К раствору добавляют 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты.

Предупреждение: нельзя допускать контакта паров хлорной кислоты с органическими материалами, аммиаком и парами азотистой кислоты.

Стенки стакана ополаскивают водой и повторяют выпаривание до паров хлорной кислоты.

5.3.2 Спектрофотометрическое измерение

5.3.2.1 Определение мышьяка с молибдато-гидразиновой реакционной смесью

К остатку, полученному по 5.3.1, приливают 20 см³ молибдато-гидразиновой реакционной смеси, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Стенки стакана и часовое стекло ополаскивают молибдато-гидразиновой реакционной смесью, содержимое мерной колбы доливают до метки этой же реакционной смесью и перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на спектрофотометре при длине волны 840 нм или на фотоэлектроколориметре в области светопоглощения от 750 до 900 нм. Толщину поглощающего свет слоя выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности.

В качестве раствора сравнения используют воду.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

5.3.2.2 Определение мышьяка с хлорномолибдатным реактивом

К остатку, полученному по 5.3.1, приливают 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 окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 840 нм или на фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 750 до 900 нм.

Толщину поглощающего свет слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности.

В качестве раствора сравнения используют воду.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

5.3.3 Построение градуировочного графика

В стаканы (или колбы) вместимостью 250—300 см³ помещают навески карбонильного железа в количестве, соответствующем массе навески пробы (таблица 3) и отмеренные количества стандартного раствора мышьяка А или Б (таблица 4).

Таблица 4

| Массовая доля мышьяка, % | Наименование стандартного раствора мышьяка | Объем стандартного раствора, см ³ |
|--------------------------|--|--|
| От 0,002 до 0,02 включ. | Раствор Б | 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 |
| Св. 0,02 » 0,05 » | То же | 0,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 |
| » 0,05 » 0,10 » | Раствор А | 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 |
| » 0,10 » 0,20 » | То же | 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 |

Во все стаканы приливают кислоты, как при растворении пробы, и далее поступают, как указано в 5.3.1 и 5.3.2.

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам мышьяка строят градуировочный график.

6 Потенциометрический метод определения мышьяка

6.1 Сущность метода

Метод основан на потенциометрическом титровании мышьяка (III) раствором бромноватокислого калия до получения скачка потенциала. Мышьяк предварительно отделяют от основных компонентов стали дистилляцией в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии бромистого калия и сернокислого гидразина.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования:

пара электродов — индикаторный платиновый и электрод сравнения каломельный или вольфрамный;

магнитная или механическая мешалка;

милливольтметр постоянного тока или рН-метр, позволяющие четко фиксировать скачок потенциала в конечной точке. При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, позволяющее проводить измерение в пределах шкалы прибора.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457, раствор концентрации 0,01 моль/дм³: 0,2783 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Допускается приготовление раствора из фиксанала. Массовая концентрация раствора бромноватокислого калия C (г/см³ мышьяка) составляет 0,0003746.

Остальные реактивы, аппаратура и растворы — по 4.2.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Взвешивают навеску пробы массой 2 г и результаты взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого знака.

Навеску помещают в стакан (или колбу) вместимостью 600 см³, приливают 60 см³ смеси соляной и азотной кислот (3:1) и 25—30 см³ серной кислоты. Если сталь содержит вольфрам, добавляют 30 см³ ортофосфорной кислоты (1:1). Стакан (или колбу) накрывают часовым стеклом и проводят растворение вначале при комнатной температуре, а затем умеренно нагревают до полного растворения навески.

Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана (или колбы) охлаждают, осторожно добавляют 100 см³ соляной кислоты (1:1) и количественно переносят раствор в колбу аппарата для отделения мышьяка вместимостью 250 см³. К раствору добавляют 1 г бромистого калия, 3 г сернокислого гидразина и медленно дистиллируют треххлористый мышьяк, нагревая раствор при 110—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.

6.3.2 Титриметрическая процедура

Стакан с дистиллятом помещают в прибор для потенциометрического титрования, опускают мешалку и электроды и, включив мешалку, 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.

7 Обработка результатов

7.1 Массовую долю мышьяка X , %, вычисляют по формулам:

при определении мышьяка непламенным атомно-абсорбционным и фотометрическим методами

$$X = \frac{m100}{m_1}, \quad (1)$$

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

m_1 — масса навески стали, г;

при определении мышьяка потенциометрическим методом

$$X = \frac{(V - V_1)C100}{m}, \quad (2)$$

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

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

C — массовая концентрация раствора бромноватокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм³, г/см³ мышьяка;

m — масса навески стали, г.

7.2 Нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности определения массовой доли мышьяка приведены в таблице 5.

Таблица 5

| Массовая доля мышьяка | Предельная погрешность результатов анализа Δ | Норматив оперативного контроля сходимости d_2 | Норматив оперативного контроля сходимости d_3 | Норматив оперативного контроля воспроизводимости d_k | Норматив оперативного контроля точности δ |
|----------------------------|---|---|---|--|--|
| От 0,0002 до 0,0005 включ. | 0,00016 | 0,00017 | 0,00020 | 0,00020 | 0,00010 |
| Св. 0,0005 » 0,001 » | 0,0004 | 0,0004 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0003 |
| » 0,001 » 0,002 » | 0,0008 | 0,0008 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0005 |
| » 0,002 » 0,005 » | 0,0012 | 0,0012 | 0,0015 | 0,0015 | 0,0008 |
| » 0,005 » 0,01 » | 0,0024 | 0,0025 | 0,0030 | 0,0030 | 0,0016 |
| » 0,01 » 0,02 » | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,003 |
| » 0,02 » 0,05 » | 0,006 | 0,006 | 0,007 | 0,007 | 0,004 |
| » 0,05 » 0,1 » | 0,010 | 0,010 | 0,012 | 0,012 | 0,006 |
| » 0,1 » 0,2 » | 0,016 | 0,017 | 0,020 | 0,020 | 0,010 |

Нормативы оперативного контроля сходимости и нормативы контроля воспроизводимости рассчитаны при доверительной вероятности $P = 0,95$. Нормативы оперативного контроля точности рассчитаны при уровне доверительной вероятности $P = 0,85$.

Алгоритмы оперативного контроля погрешности измерений и периодичность его проведения — по ГОСТ 28473.

УДК 669.15—194:543.06:006.354

МКС 77.080.20

В39

ОКСТУ 0709

Ключевые слова: стали легированные, высоколегированные, мышьяк, методы определения

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000.

Сдано в набор 02.10.2002. Подписано в печать 21.10.2002.
Уч.-изд. л. 1,10. Тираж 415 экз. С 7802. Зак. 911.

Усл. печ. л. 1,40.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102