



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

**СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА
І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНІЙ**

Методи визначення миш'яку

ДСТУ 7755:2015

Київ
ДП «УкрНДНЦ»
2016

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет України «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Український державний науково-технічний центр з технології та обладнання, обробки металів, захисту навколишнього середовища та використання вторинних ресурсів для металургії та машинобудування «Енергосталь»

РОЗРОБНИКИ: **Г. Душенко; Д. Сталінський**, д-р техн. наук; **В. Мантула; С. Спіріна**, канд. хім. наук (науковий керівник); **Н. Гриценко**, канд. хім. наук (науковий керівник); **О. Сніжко**

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 22 червня 2015 р. № 61 з 2016–01–01

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ (зі скасуванням в Україні ГОСТ 22536.6–88)

ЗМІСТ

	с.
1 Сфера застосування.....	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги.....	2
4 Фотометричний метод визначення масової частки миш'яку від 0,01 % до 0,20 %.....	2
5 Потенціометричний метод визначення масової частки миш'яку від 0,02 % до 0,20 %	6
6 Атомно-абсорбційний неполуменевий метод визначення масової частки миш'яку від 0,001 % до 0,01 %	7
7 Норми точності.....	9
8 Вимоги до кваліфікації оператора	9
9 Вимоги щодо безпеки	9

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ

Методи визначення миш'яку

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения мышьяка

CARBON STEEL AND UNALLOYED CAST IRON

Methods for determination of arsenic

Чинний від 2016–01–01

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки миш'яку: фотометричний (від 0,01 % до 0,20 %), потенціометричний (від 0,02 % до 0,20 %) та неполуменевий атомно-абсорбційний (від 0,001 % до 0,01 %) в сталі вуглецевій та чавуні нелегованому.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева та чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ ГОСТ 859:2003 Медь. Марки (Мідь. Марки) (ГОСТ 859–2001, IDT)

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (ССБП. Пожежна безпека.

Загальні вимоги)

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги щодо безпеки)

ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования (ССБП. Вибухонебезпечність.

Загальні вимоги)

ГОСТ 1973–77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия (Ангидрид миш'яковистий.

Технічні умови)

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактивы. Кислота соляная.

Технічні умови)

ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (Реактивы. Аміак водний. Технічні умови)

ГОСТ 3765–78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия (Реактивы. Амоній молибденовокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4160–74 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия (Реактивы. Калій бромистий.

Технічні умови)

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактивы. Кислота сірчана.

Технічні умови)

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия (Реактивы. Натрію гідроксид.

Технічні умови)

ГОСТ 4457–74 Реактивы. Калий бромноватокислый. Технические условия (Реактиви. Калій бромноватокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (Реактиви. Кислота азотна. Технічні умови)

ГОСТ 5456–79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия (Гідроксиламіну гідрохлорид. Технічні умови)

ГОСТ 5817–77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия (Реактиви. Кислота винна. Технічні умови)

ГОСТ 5841–74 Реактивы. Гидразин сернокислый. Технические условия (Реактиви. Гідразин сірчаноокислий. Технічні умови)

ГОСТ 10157–79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия (Аргон газоподібний та рідкий. Технічні умови)

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (Кислота азотна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (Залізо карбонільне радіотехнічне. Технічні умови)

ГОСТ 14204–69 Прибор для отделения мышьяка в сталях, чугунах и сплавах. Технические условия (Прилад для відділення миш'яку в сталях, чавунах та сплавах. Технічні умови)

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия (Кислота соляна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия (Спирт етиловий ректифікований технічний. Технічні умови)

ГОСТ 19522–74 Аммоний роданистый технический. Технические условия (Амоній роданистий технічний. Технічні умови)

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия (Реактиви. Калій марганцевоокислий. Технічні умови)

ГОСТ 24147–81 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия (Аміак водний особливої чистоти. Технічні умови).

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізування — згідно з ДСТУ 7749.

3.2 Норми точності й нормативи контролю точності визначення масової частки миш'яку наведено в розділі 7.

4 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МИШ'ЯКУ ВІД 0,01 % ДО 0,20 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні синього миш'яково-молібденового комплексу внаслідок взаємодії миш'яку (V) із молібденовоокислим амонієм у присутності відновника — сірчаноокислого гідразину — та подальшому вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі 840 нм.

Миш'як заздалегідь відокремлюють від супутніх елементів дистиляцією у вигляді трихлористого миш'яку чи осадженням тіоацетамідом у вигляді сульфїду.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Апарат для дистиляції миш'яку — згідно з ГОСТ 14204 або іншої конструкції.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 1426, розведена 1:1.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:1 та 1:4. Розчин молярною концентрацією еквівалента 6 моль/дм³ готують так: у мірну колбу місткістю 1 дм³ вміщують (600—700) см³ води й обережно, безперервно перемішуючи, додають 17,4 см³ сірчаної кислоти ($\rho = 1,830$ г/см³). Розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760 або ГОСТ 24147.

Кислота хлорна, ч.д.а. чи х.ч.

Суміш соляної й азотної кислот у співвідношенні 3:1. Готують так: до 150 см³ соляної кислоти додають 50 см³ азотної кислоти й перемішують. Розчин готують безпосередньо перед використанням.

Суміш соляної й азотної кислот, розведена 1:1. До 200 см³ води додають 200 см³ суміші соляної й азотної кислот та перемішують. Розчин готують безпосередньо перед використанням.

Калій бромистий — згідно з ГОСТ 4160.

Натрію гідроксид — згідно з ГОСТ 4328, розчини масовою концентрацією 50 г/дм³ та 400 г/дм³.

Спирт етиловий ректифікований — згідно з ДСТУ 4221 або ГОСТ 18300.

Фенолфталеїн, спиртовий розчин масовою концентрацією 10 г/дм³.

Гідразин сірчаноокислий — згідно з ГОСТ 5841 і розчин масовою концентрацією 1,5 г/дм³.

Амоній молібденовокислий — згідно з ГОСТ 3765, перекристалізований з етилового спирту, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³ у розчині сірчаної кислоти молярною концентрацією еквівалента 6 моль/дм³. Розчин придатний протягом 2 міс.

Перекристалізація молібденовокислого амонію: 250 г молібденовокислого амонію розчиняють у 400 см³ води за температури (70—80) °С. Гарячий розчин фільтрують на фільтр «синя стрічка» у стакан, що містить 300 см³ етилового спирту. Розчин охолоджують і витримують у проточній воді протягом 1 год. Кристали, що випали, відфільтровують на воронку Бюхнера з фільтром «біла стрічка». Кристали промивають двічі—тричі етиловим спиртом порціями по (20—30) см³ і висушують на повітрі.

Молібдато-гідразинний розчин (реакційна суміш): у мірну колбу місткістю 1 дм³ вміщують 100 см³ розчину молібденовокислого амонію, доливають водою до 900 см³, додають 10 см³ розчину сірчаноокислого гідразину, доливають водою до позначки та перемішують. Розчин готують безпосередньо перед використанням.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 1 г/дм³.

Папір індикаторний універсальний рН 1—10.

Ксилол — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота аскорбінова фармакопейна, розчин масовою концентрацією 5 г/дм³.

Кислота винна — згідно з ГОСТ 5817, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Тіоацетамід, перекристалізований із ксилолу, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Перекристалізація тіоацетаміду: 30 г тіоацетаміду розчиняють, перемішуючи, у 100 см³ ксилолу за температури (85—90) °С. Верхній шар розчину обережно зливають у сухий стакан місткістю (600—800) см³. У стакан із залишком додають 100 см³ ксилолу і знову розчиняють за температури (85—90) °С. Верхній шар зливають у той самий стакан місткістю (600—800) см³. Цю операцію повторюють (3—4) рази, залишок відкидають. Одержаний розчин охолоджують у проточній воді. Кристали тіоацетаміду, що випали, відфільтровують на воронку Бюхнера з двома фільтрами «біла стрічка». Кристали промивають двічі—тричі ксилолом і висушують на повітрі.

Мідь марки М00бк — згідно з ДСТУ ГОСТ 859.

Мідь азотнокисла, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³: 1 г міді розчиняють, нагріваючи у (15—20) см³ азотної кислоти, розведеної 1:1. Розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту, охолоджують, доливають водою до 100 см³ та перемішують.

Гідроксиламіну гідрохлорид — згідно з ГОСТ 5456.

Амоній роданистий — згідно з ГОСТ 19522, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

Ангідрид миш'яковистий — згідно з ГОСТ 1973.

Натрій миш'яковистоокислий орто (Na₃AsO₃ · H₂O).

Стандартні розчини миш'яку.

Розчин А. 0,1320 г оксиду миш'яку (VI) розчиняють у 5 см³ розчину гідроксиду натрію масовою концентрацією 50 г/дм³, доливають 200 см³ води й обережно, краплями, безперервно перемішуючи, доливають сірчану кислоту, розведену 1:1, до нейтральної реакції за універсальним індикаторним папером. Переливають розчин у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

Допустимо готувати стандартний розчин із миш'яковистоокислого натрію орто: 0,2801 г миш'яковистоокислого натрію орто розчиняють у 200 см³ води в мірній колбі місткістю 1 дм³, обережно доливають краплями сірчану кислоту, розведену 1:1, до нейтральної реакції за універсальним індикаторним папером, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,0001 г миш'яку.

Розчин Б. 10 см³ стандартного розчину А наливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,00001 г миш'яку.

Розчин Б готують безпосередньо перед використанням.

4.3 Аналізування

4.3.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки миш'яку та відповідно до таблиці 1 вміщують у стакан (або конічну колбу) місткістю (250—300) см³, доливають 10 см³ суміші соляної й азотної кислот, у співвідношенні 3:1, накривають стакан годинниковим склом (далі — скло) і розчиняють, помірно нагріваючи.

Таблиця 1

Масова частка миш'яку, %					Наважка проби, г
Від	0,01	до	0,02	включ.	1,0
Понад	0,02	«	0,05	«	0,5
«	0,05	«	0,10	«	0,2
«	0,1	«	0,2	«	0,1

4.3.2 Відокремлення миш'яку дистиляцією у вигляді трихлористого миш'яку

4.3.2.1 Після розчинення наважки скло знімають і змивають невеликою кількістю води. До розчину доливають 10 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, та випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана охолоджують, обережно доливають 30 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, і переносять розчин у колбу для дистиляції місткістю 250 см³ разом із солями, що не розчинилися, змиваючи стінки стакана 15 см³ води. До розчину в колбі додають 0,5 г сірчаноокислого гідразину, 0,5 г бромистого калію та повільно відганяють трихлористий миш'як, нагріваючи розчин в апараті для дистилювання за температури (110—120) °С. Дистилат збирають у стакан місткістю 100 см³, у який попередньо доливають 10 см³ води. Дистиляцію продовжують, доки в приймач не перейде $\frac{2}{3}$ від початкового об'єму розчину. Потім дистилат переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

4.3.2.2 Аліквотну частину одержаного розчину 20 см³ вміщують у стакан місткістю 100 см³, доливають 10 см³ азотної кислоти та випарюють розчин насухо. Сухий залишок у стакані витримують протягом (4—60) хв за температури (120—130) °С. Після охолодження до вмісту в стакані доливають 20 см³ молібдато-гідразинового розчину. Стакан накривають склом та ставлять на киплячу водяну баню на 10 хв. Потім розчин охолоджують до 20 °С і переливають у мірну колбу місткістю 50 см³, доливають тим самим молібдато-гідразиновим розчином до позначки та перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють через 30 хв на спектрофотометрі за довжини хвилі 840 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (650—710) нм або (710—900) нм. Як розчин порівняння використовують воду. Одночасно з аналізуванням виконують контрольний дослід на вміст миш'яку в реактивах. Від значення оптичної густини аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослід.

4.3.2.3 Окислення миш'яку можна виконувати перманганатом калію. Для цього дистилат переміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, додають дві краплі фенолфталеїну та нейтралізують розчином гідроксиду натрію масовою концентрацією 400 г/дм³ до появи стійкого малинового забарвлення. Потім додають краплями сірчану кислоту, розведену 1:4, до зникнення забарвлення й три краплі в надлишок. Розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину одержаного розчину 20 см³ вміщують у мірну колбу місткістю 50 см³, додають краплями, перемішуючи, розчин марганцевокислого калію до появи стійкого забарвлення протягом однієї хвилини. Потім додають 15 см³ води, 5 см³ розчину молібденовокислого амонію в сірчаній кислоті, 2 см³ розчину аскорбінової кислоти або розчину гідразину. Вміст колби перемішують і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 15 хв. Розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють, як зазначено в 4.3.2.2.

Масу миш'яку визначають за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби та проведеним через усі стадії аналізування.

4.3.3 Відокремлення миш'яку осажденням у вигляді сульфїду тіоацетамїдом

4.3.3.1 Після розчинення наважки, як зазначено в 4.3.1, скло обмивають невеликою кількістю води, додають 20 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана охолоджують, додають (40—50) см³ води та розчиняють солі, нагріваючи, додають 10 см³ розчину винної кислоти, нагрівають розчин ще протягом (5—10) хв й охолоджують. Потім додають аміак до рН 8—9 за універсальним індикаторним папером і нагрівають протягом (15—20) хв за температури (90—95) °С до повного розчинення осаду й охолоджують. До розчину додають сірчану кислоту, розведену 1:1, до рН 2 за універсальним індикаторним папером та 10 см³ у надлишок, розчин доводять водою до 180 см³ і нагрівають до кипіння. Обережно додають (2—5) г гідроксиламіну гідрохлориду та кип'ятять розчин до повного відновлення заліза (за реакцією з роданистим амонієм). Після цього додають 10 см³ розчину тіоацетамїду, 1 см³ розчину азотнокислої міді та витримують розчин із випавшим осадом сульфїдів протягом (10—15) хв на теплій плиті. Потім додають ще 10 см³ розчину тіоацетамїду та витримують протягом (30—40) хв за температури (85—90) °С й охолоджують.

Через (4—18) год осад сульфїдів відфільтровують на два фільтри «біла стрічка», промивають (6—7) разів холодною водою. Фільтрат відкидають. Осад сульфїдів на фільтрі розчиняють у (30—40) см³ гарячої суміші соляної й азотної кислот, розведеної 1:1, порціями по 10 см³ і промивають залишок на фільтрі (3—4) рази гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води в стакан, у якому виконували осаждення. Фільтр відкидають.

4.3.3.2 Розчин у стакані випарюють до об'єму (80—90) см³, переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доводять водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину розчину 20 см³ вміщують у стакан місткістю 100 см³ та випарюють до об'єму (3—5) см³, додають 2 см³ хлорної кислоти й випарюють до появи парів хлорної кислоти. Стакан із розчином охолоджують, обмивають стінки стакана водою та повторюють випарювання до появи парів хлорної кислоти.

Вміст стакана охолоджують, додають 20 см³ молібдато-гідразинового розчину і далі виконують аналізування, як зазначено в 4.3.2.2.

4.3.4 Побудова градуювального графіка

У шість стаканів місткістю 100 см³ (у разі окислення миш'яку азотною кислотою) або в шість мірних колб місткістю 50 см³ (у разі окислення миш'яку перманганатом калію або якщо аналізування виконують відповідно до 4.3.3) послідовно вміщують (1; 2; 3; 4; 5; 6) см³ стандартного розчину Б, що відповідає: (0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006) г миш'яку. Сьомий стакан (або мірну колбу) використовують для контрольного досліду на вміст миш'яку в реактивах.

У разі окислення миш'яку азотною кислотою в усі стакани додають 10 см³ азотної кислоти, розчин випарюють насухо та витримують сухий залишок протягом (40—60) хв за температури (120—130) °С. Вміст стакана охолоджують, додають 20 см³ молібдато-гідразинового розчину. Стакан накривають склом і витримують на киплячій водяній бані протягом 10 хв. Розчин охолоджують до 20 °С і переливають у мірну колбу місткістю 50 см³, доливають тим самим молібдато-гідразиним розчином до позначки та перемішують.

У разі окислення миш'яку перманганатом калію в кожен мірну колбу місткістю 50 см³ додають краплями розчин марганцевокислого калію до появи стійкого забарвлення протягом однієї хвилини. Потім доливають воду до об'єму 40 см³, 5 см³ розчину молібденовокислого амонію, 2 см³ розчину аскорбінової кислоти або розчину гідразину, розчин перемішують після додавання кожного реактиву. Вміст колби перемішують і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 15 хв, потім охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Якщо аналізування виконують, як зазначено в 4.3.3, то в усі стакани додають 2 см³ хлорної кислоти й випарюють до появи парів хлорної кислоти. Стакан із розчином охолоджують, обмивають стінки стакана водою та повторюють випарювання до появи парів хлорної кислоти. Вміст стакана охолоджують, доливають 20 см³ молібдато-гідразинового розчину. Стакан накривають склом і витримують на киплячій водяній бані протягом 10 хв. Після цього розчин охолоджують до 20 °С, переливають у мірну колбу місткістю 50 см³, доливають тим самим молібдато-гідразиним розчином до позначки і перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють, як зазначено в 4.3.2.2.

За знайденими значеннями оптичної густини та відповідними до них значеннями маси миш'яку будують градувальний графік у координатах: оптична густина — маса миш'яку, у грамах. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка миш'яку, у відсотках.

4.4 Опрацювання результатів

4.4.1 Масову частку миш'яку X_1 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

де m_1 — маса миш'яку в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, яка відповідає аліквотній частині розчину, г.

5 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МИШ'ЯКУ ВІД 0,02 % ДО 0,20 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні миш'яку (III) до миш'яку (V) у солянокислому середовищі під час титрування розчином бромнуватокислого калію та потенціометричному визначенні кінця титрування. Миш'як заздалегідь відокремлюють від супутніх елементів дистиляцією трихлористого миш'яку із солянокислового розчину в присутності бромистого калію та сірчанокислого гідразину.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Апарат для дистиляції миш'яку — згідно з ГОСТ 14204 чи будь-якого іншого типу.

Установка для потенціометричного титрування, що складається з двох електродів — **індикаторного (платинового) й електрода порівняння** (каломельного чи вольфрамового); **магнітної або механічної мішалки**; **мілівольтметра** постійного струму або **pH-метра**, який дає змогу чітко фіксувати зміну потенціалу в точці еквівалентності під час титрування. За потреби до приладу послідовно вмикають змінний опір, який дає змогу виконувати вимірювання в межах шкали приладу.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розведена 1:1.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Суміш соляної й азотної кислот у співвідношенні 3:1, готують перед використанням.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:10.

Калій бромистий — згідно з ГОСТ 4160.

Гідразин сірчанокислий — згідно з ГОСТ 5841.

Калій бромнуватокислий — згідно з ГОСТ 4457, розчин молярною концентрацією еквівалента 0,01 моль/дм³, готують так: 0,2783 г перекристалізованого з водного розчину та висушеного за температури (150—180) °С бромнуватокислого калію розчиняють у (100—120) см³ води. Розчин переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують. Допустимо готувати розчин із фіксаналу.

Масова концентрація T розчину бромнуватокислого калію, виражена у грамах миш'яку на 1 см³ розчину, становить 0,0003746. Масову концентрацію розчину бромнуватокислого калію T перевіряють за розчином тіосульфату натрію, миш'яковистим ангідридом або стандартним зразком, близьким за складом і масовою часткою миш'яку до аналізованої проби.

5.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну масою 3 г вміщують у стакан (колбу) місткістю 600 см³, додають 60 см³ суміші соляної й азотної кислот і (25—30) см³ сірчаної кислоти, стакан накривають склом і розчиняють пробу спочатку за кімнатної температури, а потім, помірно нагріваючи, до повного розчинення наважки. Скло обмивають невеликою кількістю води й випарюють розчин до початку виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана охолоджують, обережно додають 100 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, і кількісно переводять розчин у колбу для дистиляції місткістю 250 см³. Якщо вміст графіту підвищено, треба використовувати колбу місткістю 500 см³, оскільки під час дистиляції відбувається спінювання розчину. У колбу з розчином додають 1 г бромистого калію, 3 г сірчанокислого гідразину та повільно дистиллюють трихлористий миш'як, нагріваючи розчин до температури не вище ніж 120 °С.

Дистилят збирають у стакан місткістю 400 см³, у який заздалегідь вміщують 40 см³ води. Дистилювання продовжують, доки в приймач не перейде $\frac{2}{3}$ від початкового об'єму розчину.

Стакан із дистилятом вміщують у прилад для потенціометричного титрування. В аналізований розчин занурюють електроди, вмикають магнітну мішалку, перемішують розчин протягом (0,5—1,0) хв і титрують розчином бромнуватокислого калію, додаючи його краплями з мікробюретки до різкого відхилення стрілки приладу. Об'єм розчину бромнуватокислого калію, що відповідає максимальній зміні показників приладу, беруть за об'єм, витрачений на титрування.

Після титрування електроди обмивають сірчаною кислотою, розведеною 1:10, а потім водою. Після закінчення роботи електроди залишають зануреними в стакан із водою.

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку миш'яку X_2 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot T}{m} \cdot 100, \quad (2)$$

де V — об'єм розчину бромнуватокислого калію, витраченого на титрування аналізованого розчину, см³;
 V_1 — об'єм розчину бромнуватокислого калію, витраченого на титрування розчину контрольного досліді, см³;

T — масова концентрація розчину бромнуватокислого калію молярною концентрацією еквівалента 0,01 моль/дм³, виражена в грамах миш'яку на 1 см³ розчину;

m — маса наважки аналізованої проби, г.

6 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ НЕПОЛУМЕНЕВИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МИШ'ЯКУ ВІД 0,001 % ДО 0,01 %

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання за довжини хвилі 193,7 нм вільними атомами миш'яку, що утворюються під час уведення аналізованого розчину в графітову піч.

Миш'як заздалегідь відокремлюють від основних компонентів дистиляцією у вигляді трихлористого миш'яку із солянокислого розчину в присутності сірчаноокислого гідразину та бромистого калію чи осадженням тіоацетамідом у вигляді сульфідів у сірчаноокислому розчині молярною концентрацією еквівалента 0,5 моль/дм³ у присутності колектора сульфідів міді та винної кислоти як комплексоутворювальної речовини.

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Атомно-абсорбційний спектрофотометр будь-якого типу з усім приладдям і забезпечений графітовим атомізатором.

Лампа для визначення миш'яку.

Мікропіпетки місткістю 20 мкдм³ та 50 мкдм³.

Аргон високої чистоти — згідно з ГОСТ 10157 та суміш аргону з 5 % водню.

Апарат для дистиляції миш'яку — згідно з ГОСТ 14204 чи будь-якого іншого типу.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125, розведена 1:1.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:1, і розчин молярною концентрацією еквівалента 2,5 моль/дм³.

Натрію гідроксид — згідно з ГОСТ 4328, розчин 50 г/см³.

Стандартні розчини миш'яку.

Розчин А. 0,1320 г миш'яковистого ангідриду розчиняють у 5 см³ розчину гідроксиду натрію, розводять водою до 200 см³ і додають краплями сірчану кислоту, розведену 1:1, до нейтральної реакції за універсальним індикаторним папером. Розчин переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

Готування стандартного розчину з миш'яковистокислого натрію орто: 0,2801 г миш'яковистокислого натрію орто розчиняють у 200 см³ води, додають краплями сірчану кислоту, розведену 1:1, до нейтральної реакції за універсальним індикаторним папером. Розчин переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,0001 г миш'яку.

Розчин Б. 10 см³ стандартного розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують. Розчин готують безпосередньо перед використанням.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,00001 г миш'яку.

Розчин В. 10 см³ стандартного розчину Б вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують; готують безпосередньо перед використанням.

1 см³ стандартного розчину В містить 0,000001 г миш'яку.

Інші реактиви та розчини — відповідно до 4.2.

6.3 Аналізування

6.3.1 Наважку аналізованої проби залежно від масової частки миш'яку та відповідно до таблиці 2 вміщують у стакан (або конічну колбу) місткістю (250—300) см³, додають 10 см³ суміші соляної й азотної кислот у співвідношенні 3:1, накривають стакан склом і розчиняють наважку, помірно нагріваючи.

Таблиця 2

	Масова частка миш'яку, %				Маса наважки, г	Аліквотна частина розчину, мкдм ³
Від	0,001	до	0,002	включ.	0,25	50
Понад	0,002	«	0,005	«	0,1	50
«	0,005	«	0,010	«	0,1	20

Далі відокремлюють миш'як від супутніх елементів дистиляцією у вигляді трихлористого миш'яку, як зазначено в 4.3.2.1, або осадженням тіоацетамідом у вигляді сульфїду, як зазначено в 4.3.3.1.

До розчину, одержаного одним із зазначених вище способів, додають 10 см³ азотної кислоти та випарюють насухо. Стакан (або колбу) накривають склом і розчиняють солі, нагріваючи, у 5 см³ азотної кислоти, розведеної 1:1, й охолоджують.

Розчин переливають у мірну колбу місткістю 25 см³, доливають водою до позначки та перемішують. Відбирають мікропіпеткою аліквотну частину розчину, від 20 мкдм³ до 50 мкдм³, відповідно до таблиці 2 і вводять у графітову піч та фіксують значення поглинання резонансного випромінювання вільними атомами миш'яку за довжини хвилі 193,7 нм. Вимірювання виконують не менше ніж для трьох паралельних аліквотних частин розчину. Піч прожарюють за максимальної температури протягом 5 с.

Масу миш'яку визначають за градувальним графіком з урахуванням поправки контрольного дослід.

6.3.2 Готування приладу до вимірювання

Вмикання приладу, налаштування спектрофотометра на резонансне випромінювання, регулювання блока керування, блока автоматизації виконують відповідно до інструкції, яку додають до приладу.

Умови визначення миш'яку:

- аналітична лінія (λ) — 193,7 нм;
- спектральна ширина щілини — 0,7 нм;
- час висушування за температури 145 °С — 15 с;
- час розкладання за температури 900 °С — 12 с;
- час атомізації за температури 2250 °С — 5 с;
- режим інертного газу — мінімальний із відімкненням на стадії атомізації.

Для кожного спектрофотометра залежно від його типу відпрацьовано свої температурні режими.

6.3.3 Побудова градувального графіка

У сім стаканів (чи колб) місткістю (250—300) см³ вміщують наважки карбонільного заліза залежно від маси наважки проби. У шість із них послідовно додають (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0) см³ стандартного розчину В, що відповідає (0,2 · 10⁻⁵; 0,3 · 10⁻⁵; 0,4 · 10⁻⁵; 0,5 · 10⁻⁵; 0,7 · 10⁻⁵; 1,0 · 10⁻⁵) г миш'яку.

У кожен стакан додають по 10 см³ суміші соляної й азотної кислот у співвідношенні 3:1 й далі аналізування виконують, як зазначено в 6.3.1.

Сьомий стакан використовують для контрольного дослід.

Від значення оптичної густини аналізованих розчинів віднімають значення оптичної густини розчину контрольного дослід.

За знайденими значеннями оптичної густини та відповідними до них значеннями маси миш'яку будують градувальний графік у координатах: оптична густина — маса миш'яку.

6.4 Опрацювання результатів

6.4.1 Масову частку миш'яку X_3 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_3 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

де m_1 — маса миш'яку, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки аналізованої проби, г.

7 НОРМИ ТОЧНОСТІ

7.1 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки миш'яку наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

У відсотках

Масова частка миш'яку	Границя допустимої похибки результатів аналізування, Δ	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізування, виконаних у різних умовах, D_2	двох одночасних визначень, d_2	трьох одночасних визначень, d_3	результатів аналізування стандартного зразка від атестованого значення, δ
Від 0,001 до 0,002 включ.	0,0008	0,0010	0,0008	0,0010	0,0005
Понад 0,002 « 0,005 «	0,0012	0,0015	0,0012	0,0015	0,0008
« 0,005 « 0,010 «	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0016
« 0,01 « 0,02 «	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
« 0,02 « 0,05 «	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
« 0,05 « 0,10 «	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
« 0,1 « 0,2 «	0,016	0,020	0,017	0,020	0,010

8 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

8.1 До роботи з устаткуванням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування, правила експлуатації електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і допущені до роботи в установленому на підприємстві (організації) порядку.

9 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

9.1 Під час аналізування треба дотримувати вимоги щодо безпеки, виробничої санітарії й охорони довкілля, викладені в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблені на підставі ДСТУ 7237, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010 та чинних нормативних документів.

9.2 ЗАСТОРОГА! Особливу увагу треба звернути на вибухонебезпечність хлорної кислоти в присутності аміаку, сполук азоту й будь-яких органічних матеріалів.

Код УКНД 77.080.01

Ключові слова: чавун, сталь, миш'як, фотометричний, потенціометричний, атомно-абсорбційний метод, наважка, похибка, градууювальний графік, розчин, стандартний зразок.

Редактор **Л. Ящук**
Верстальник **В. Мультян**

Підписано до друку 18.04.2016. Формат 60 × 84 1/8.
Ум. друк. арк. 1,39. Зам. Ціна договірна.

Виконавець
Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр
проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»)
вул. Святошинська, 2, м. Київ, 03115

Свідоцтво про внесення видавця видавничої продукції до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції від 14.01.2006 серія ДК № 1647