# ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа

ГОСТ 31803-2012

       
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Кислота серная

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Sulfuric acid. Methods for analysis

МКС 71.060.30

Дата введения 2013-09-01

       
Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0-92 "Межгосударственная система стандартизации. Основные положения" и ГОСТ 1.2-2009 "Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены"  
  
**Сведения о стандарте**

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием "Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации" (БелГИСС)

2 ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 01.10.2012 N 51-П).  
  
За принятие стандарта проголосовали:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97 | Код страны по  МК (ИСО 3166) 004-97 | Сокращенное наименование национального органа по стандартизации |
| Азербайджан | AZ | Азстандарт |
| Армения | AM | Минторгэкономразвития |
| Беларусь | BY | Госстандарт Республики Беларусь |
| Казахстан | KZ | Госстандарт Республики Казахстан |
| Киргизия | KG | Кыргызстандарт |
| Молдова | MD | Молдова-Стандарт |
| Россия | RU | Росстандарт |
| Таджикистан | TJ | Таджикстандарт |
| Узбекистан | UZ | Узстандарт |

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Е 223-08\* "Стандартные методы анализа серной кислоты" (ASTM Е 223-08 "Standard test methods for analysis of sulfuric acid").  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
\* Доступ к международным и зарубежным документам, упомянутым здесь и далее по тексту, можно получить, перейдя по ссылке на сайт http://shop.cntd.ru. - Примечание изготовителя базы данных.   
  
Стандарт АСТМ разработан подкомитетом Е15.02 по стандартам на продукцию комитета Е15 по химическим веществам промышленного и специального назначения Американского общества по испытаниям и материалам (АСТМ).  
  
Официальные экземпляры стандарта АСТМ, на основе которого подготовлен настоящий стандарт, и стандартов АСТМ, на которые даны ссылки, имеются в ФГУП "Стандартинформ".  
  
В стандарт внесены следующие редакционные изменения:  
  
- наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта АСТМ с целью приведения соответствия с требованиями ГОСТ 1.5-2001:  
  
Изменена нумерация сносок.  
  
В разделе "Нормативные ссылки" и тексте стандарта ссылки на стандарты АСТМ актуализированы.  
  
Перевод с английского (en).  
  
Степень соответствия - идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2012 г. N 919-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31803-2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2013 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ  
  
*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе "Национальные стандарты", а текст изменений и поправок - в ежемесячном информационном указателе "Национальные стандарты". В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе "Национальные стандарты". Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет*

     1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы анализа серной кислоты.

1.2 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными. Значения, указанные в скобках, являются справочными.

1.3 Аналитические методы приведены в настоящем стандарте в следующем порядке:  
  
- общая кислотность - разделы 8-16;  
  
- плотность в градусах Боме - разделы 17-26;  
  
- нелетучее вещество - разделы 27-33;  
  
- железо - разделы 34-43;  
  
- диоксид серы - разделы 44-51;  
  
- мышьяк - разделы 52-61.

1.4 В настоящем стандарте не рассматриваются все проблемы безопасности, связанные с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения. Особые меры предосторожности приведены в разделе 5.

## 2 Нормативные ссылки

2.1 Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM www.astm.orq или получить в службе работы с потребителями по адресу: service@astm.orq. Информацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на веб-сайте ASTM.  
  
  
ASTM D 1193-06(2011) Specification for reagent water (Технические требования к воде для лабораторного анализа)  
  
ASTM Е 1-07 Specification for ASTM liquid-in-glass thermometers (Технические требования к стеклянным жидкостным термометрам ASTM)  
  
ASTM Е 60-11 Practice for analysis of metals, ores, and related materials by molecular absorption spectrometry (Практическое руководство по анализу металлов, минералов и родственных материалов молекулярной абсорбционной спектрометрией)  
  
ASTM Е 100-10 Specification for ASTM hydrometers (Технические требования к ареометрам ASTM)  
  
ASTM Е 180-03 Practice for determining the precision of ASTM methods for analysis and testing of industrial and specialty chemicals (Практическое руководство по определению прецизионности ASTM-методов анализа и испытания химических веществ промышленного и специального назначения)   
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Отменен. Информация о последней версии стандарта приведена на веб-сайте ASTM www.astm.org.  
  
  
ASTM Е 200-08 Practice for preparation, standardization, and storage of standard and reagent solutions for chemical analysis (Практическое руководство по приготовлению, стандартизации и хранению стандартных растворов и растворов реактивов для химического анализа)

## 3 Значение и применение методов

3.1 Методы испытания, приведенные в настоящем стандарте, предназначены для применения при классификации различных сортов серной кислоты и определении различных примесей. Крепость кислоты и содержание примесей являются важными факторами при применении серной кислоты во многих областях.

## 4 Чистота реактивов

**4.1 Чистота реактивов**  
  
Для всех испытаний следует использовать химически чистые реактивы. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где данные технические условия имеются в наличии. Допускается использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая и при их использовании не снижается точность определения.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 "Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества", Washington, DC. Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. в следующих изданиях: "Стандартные образцы AnalaR для лабораторий, химические реактивы", BDH Ltd., Poole, Dorset, U.К., "Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник", Конвенция по фармакопеи США, Inc. (USPC), Rockville, MD.

**4.2 Чистота воды**  
  
Если не указано иное, там, где по тексту настоящего стандарта упоминается вода, подразумевается вода для лабораторного анализа типа II или типа III в соответствии с ASTM D 1193.

## 5 Меры предосторожности

5.1 Серная кислота является сильной кислотой, обладающей коррозионной активностью и представляющей опасность при неправильном обращении. При обращении с кислотой следует избегать контакта с кожей и глазами.

5.2 При разливе кислоты место разлива немедленно засыпают вермикулитом или другим инертным абсорбирующим материалом и собирают его в совок. Абсорбент удаляют, заливая его водой и сливая в соответствующий сосуд. В месте разлива серную кислоту смывают струей воды.

## 6 Фотометры и процедуры фотометрического анализа

6.1 Фотометры и процедуры фотометрического анализа, используемые при применении методов, приведенных в настоящем стандарте, должны соответствовать ASTM Е 60.

## 7 Отбор проб

7.1 Отбор проб серной кислоты не рассматривается в настоящем стандарте.

7.2 Анализируемой пробой следует считать пробу в отдельном сосуде, доставленном в аналитическую лабораторию.

7.3 Количество пробы должно быть достаточным для проведения всех анализов без повторного использования какой-либо порции пробы.

**ОБЩАЯ КИСЛОТНОСТЬ**

## 8 Область применения

8.1 Настоящий метод предназначен для определения общей кислотности серной кислоты в диапазоне значений от 75% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа до 99% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа. Описаны два метода взвешивания пробы: метод с применением подающей трубки и метод с применением змеевидной трубки.

## 9 Сущность метода

9.1 Взвешенную пробу кислоты разбавляют водой и титруют стандартизированным раствором гидроксида натрия концентрации 0,5 мэкв/мл (), используя в качестве индикатора фенолфталеин.

## 10 Мешающие влияния

10.1 Кислоты (кроме серной кислоты) и соединения, реагирующие с гидроксидом натрия, оказывают влияние на точность данного метода испытания.

## 11 Аппаратура

11.1 Подающая трубка (рисунок 1) и змеевидная трубка (рисунок 2).  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Единственным поставщиком подходящих подающих трубок (dely tube) и змеевидных трубок (snake tube), известным в настоящее время, является компания Corning Glass Works (Корнинг, Нью-Йорк). При наличии сведений о других поставщиках можно предоставить данные сведения в штаб-квартиру ASTM. Эти сведения будут рассмотрены на заседании ответственного технического комитета.

### Рисунок 1 - Подающая трубка

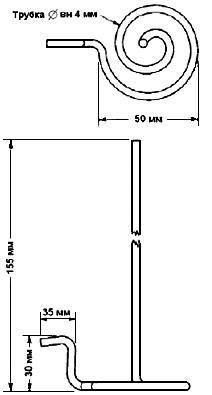


Рисунок 1 - Подающая трубка 

### Рисунок 2 - Змеевидная трубка

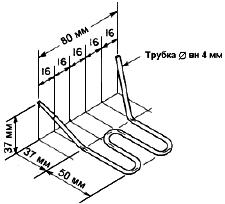


Рисунок 2 - Змеевидная трубка

11.2 Бюретка с расширением класса А вместимостью 100 мл.

## 12 Реактивы

12.1 Раствор индикатора фенолфталеина (10 г/л). Растворяют 1 г фенолфталеина в 100 мл этанола (95%), метанола или изопропанола.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Описание указанных реактивов также приведено в ASTM Е 200.

12.2 Натрия гидроксид, стандартный раствор (0,5 мэкв/л). См. ASTM Е 200.

## 13 Проведение испытания

**13.1 Метод испытания с использованием подающей трубки**  
  
Бутылку с пробой (плотно укупоренную пробкой) несколько раз переворачивают. Погружают в бутылку длинный конец высушенной и взвешенной подающей трубки и засасыванием отбирают необходимое количество пробы в зависимости от крепости кислоты согласно таблице 1 (примечание 1). Переворачивают подающую трубку и вытирают кислоту с длинного конца одноразовой салфеткой, сложенной в несколько слоев. Чтобы избежать ожога пальцев, салфетку сразу же после протирания выбрасывают. Повторно взвешивают трубку с точностью до 0,0001 г и записывают массу пробы. Наклоняют трубку таким образом, чтобы кислота стекла практически к сгибу короткого конца трубки. Соединяют короткий конец трубки с водонапорным резервуаром резиновой трубкой, закрытой пружинным зажимом вблизи нижнего конца. Вставляют длинный конец подающей трубки в стеклянный стакан вместимостью 400 мл, содержащий приблизительно 100 мл воды. Открывают пружинный зажим и струей воды смывают пробу в стакан. Продолжают пропускание воды до полного вымывания кислоты из подающей трубки (примечания 2 и 3). Промывают длинный конец подающей трубки, собирая промывные воды в стакан. Добавляют 3-5 капель раствора индикатора фенолфталеина. Записывают температуру раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа концентрации 0,5 мэкв/л () и титруют пробу до появления розового окрашивания. Результаты титрования записывают с точностью до 0,02 мл.  
  
Примечание 1 - На подающую трубку могут быть нанесены отметки в точках, эквивалентных значениям массы кислоты, приведенным в таблице 1.  
  
  
Таблица 1 - Масса пробы для определения общей кислотности

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, % () | Масса пробы, г |
| 98 | 1,9-2,2 |
| 94 | 2,0-2,3 |
| 90 | 2,1 -2,4 |
| 85 | 2,2-2,6 |
| 80 | 2,3-2,7 |
| 77 | 2,4-2,8 |
| 75 | 2,5-2,9 |

Примечание 2 - Наличие кислоты в подающей трубке можно контролировать добавлением в воду в резервуаре индикатора фенолфталеина и минимального количества разбавленного раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, вызывающего появление слаборозового окрашивания. До тех пор, пока в трубке присутствует кислота, вода, пропускаемая через трубку, обесцвечивается, и появление розового окрашивания свидетельствует об отсутствии кислоты.  
  
Примечание 3 - Кислота и вода разделяются воздушным пространством.

**13.2 Метод испытания с использованием змеевидной трубки**  
  
Бутылку с пробой (плотно укупоренную пробкой) несколько раз переворачивают. Погружают в бутылку капиллярный конец высушенной и взвешенной змеевидной трубки и засасыванием отбирают необходимое количество пробы в зависимости от крепости кислоты согласно таблице 1 (примечание 1). Переворачивают трубку таким образом, чтобы участок трубы с двойным изгибом располагался горизонтально. Вытирают кислоту с капилляра одноразовой салфеткой, сложенной в несколько слоев. Чтобы избежать ожога пальцев, салфетку сразу же после протирания выбрасывают. Повторно взвешивают трубку с точностью до 0,0001 г и записывают массу пробы. Погружают капилляр трубки в стакан вместимостью 400 мл, содержащий приблизительно 100 мл воды. Вымывают взвешенную пробу из трубки потоком воды из промывалки, помещая ее выпускной кончик в открытый конец змеевидной трубки (примечание 4). Промывают трубку, используя 50-70 мл воды. Извлекают трубку и полностью смывают кислоту с ее внешних стенок. Содержимое стакана при промывании осторожно перемешивают вращательными движениями. Собирают все промывные воды в стакан и добавляют 3-5 капель раствора индикатора фенолфталеина. Записывают температуру раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа концентрации 0,5 мэкв/л () и титруют пробу до появления розового окрашивания. Результаты титрования записывают с точностью до 0,02 мл.  
  
Примечание 4 - Не следует вводить воду в змеевидную трубку слишком быстро, поскольку это может привести к разбрызгиванию.

## 14 Расчеты

14.1 При необходимости корректируют показания бюретки с учетом погрешности калибровки и записывают значения объема титранта  и температуры .

14.2 Корректируют нормальность раствора гидроксида натрия для учета разницы между значениями температур при проведении стандартизации и использовании раствора по следующей формуле:

ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (1)

где  - нормальность раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при температуре  в момент его использования, мэкв/л ();   
  
 - нормальность раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при температуре  во время его стандартизации, мэкв/л ();   
  
 - температура раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа во время стандартизации;   
  
 - температура раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа во время анализа.

14.3 Рассчитывают общую кислотность, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа серной кислоты, следующим образом:

Серная кислота, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (2)

где  - скорректированный объем раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, требуемый для титрования пробы, мл;  
  
 - нормальность раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, мэкв/л ();  
  
 - масса использованной пробы, г.

## 15 Протокол испытания

15.1 Записывают в протокол испытания результат определения общей кислотности, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализасерной кислоты, с округлением до 0,01% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 16 Прецизионность и отклонение метода

16.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 5).

**16.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения составляет 0,069 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 56. Расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,19 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

**16.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, составляет 0,104 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 28. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,29 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

**16.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, составляет 0,124 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 7. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,035 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
Примечание 5 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1963 году для трех образцов, содержащих приблизительно 80% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 90% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и 95% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа серной кислоты. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из десяти лабораторий с их повторением через день до достижения общего количества определений, равного 120. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Данные по межлабораторному исследованию имеются в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:E15-1047.

16.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения общей кислотности серной кислоты.

**ПЛОТНОСТЬ В ГРАДУСАХ БОМЕ**

## 17 Область применения

17.1 Данный метод предназначен для определения плотности концентрированной серной кислоты в градусах Боме стеклянным ареометром в диапазоне значений от 57 до 66,2 °Вй. Определение плотности в градусах Боме проводят при 15,5 °С (60 °F). Данный метод не предназначен для определения значений плотности выше 66,2 градусов Боме.

## 18 Определения

18.1 **Плотность в градусах Боме** - величина плотности, основанная на относительной плотности (sp gr) и определяемая по следующей формуле:

Плотность в градусах Боме = 145 - [145/sp gr] при 15,5/15,5 °С(60/60 °F). (3)

## 19 Сущность метода

19.1 Пробу серной кислоты помещают в цилиндр ареометра и после достижения постоянной температуры определяют плотность в градусах Боме считыванием показания стеклянного ареометра.

## 20 Значимость и применение

20.1 Плотность в градусах Боме используют для классификации различных сортов серной кислоты. Данный метод испытания не предназначен для точного определения концентрации серной кислоты.

## 21 Аппаратура

21.1 Ареометр - устройство обтекаемой или торпедообразной формы для точных измерений плотности жидкостей тяжелее воды в диапазоне значений от 57 до 62 °Вй или от 63 до 67 °Вй. Общая длина ареометра должна составлять приблизительно 305 мм (12 дюймов), ареометр должен иметь шкалу длиной 156 мм (6 дюймов) (приблизительно) с ценой деления 0,05 °Вй и быть откалиброван при температуре 15,5/15,5 °С (60/60 °F) с допустимым отклонением показаний по всей длине шкалы 0,05 °Вй. Модуль шкалы выражается следующим образом:

Вй = 145 - [145/sp gr] при 15,5/15,5 °С (60/60 °F). (4)

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

 См. ASTM Е 100.  
  
  
На шкале каждого из ареометров должен быть указан модуль.

21.2 Термометр с диапазоном измерения от минус 2 до плюс 80 °С (от 30 до 180 °F), отвечающий требованиям к термометру 15 °С (15 °F), установленным ASTM Е 1.

21.3 Стеклянный цилиндр для ареометра с носиком или без, диаметром от 38 до 40 мм, высотой от 325 до 375 мм.

## 22 Температура испытания

22.1 Плотность в градусах Боме определяют при температуре (15,5±0,3) °С ((60±0,5) °F).

## 23 Проведение испытания

23.1 Ополаскивают чистый цилиндр ареометра испытуемой пробой, наливают в него пробу и доводят до температуры (15,5±0,3) °С ((60±0,5) °F). Цилиндр устанавливают в вертикальном положении в месте, где отсутствуют потоки воздуха. Опускают ареометр в пробу. Погружают его на 3 мм ниже уровня, при котором он свободно плавает, и отпускают. После того, как ареометр остановится, свободно плавая в цилиндре, считывают его показание при температуре 15,5 °С (60 °F). Правильным является показание в точке шкалы ареометра, где поверхность жидкости пересекает шкалу. Определяют данную точку, располагая глаза несколько ниже уровня жидкости и медленно поднимая их, пока поверхность, сначала видимая как деформированный эллипс, не станет прямой линией, пересекающей шкалу ареометра. Записывают значение плотности в градусах Боме.

## 24 Расчеты

24.1 Рассчитывают относительную плотность для использования в последующих вычислениях по следующей формуле:

ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа. (5)

## 25 Протокол испытания

25.1 Записывают в протокол испытания плотность в градусах Боме с округлением до 0,01 единицы.

## 26 Прецизионность и отклонение

26.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 6).

**26.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения составляет 0,018 единиц при числе степеней свободы, равном 48. Расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,05 абс. единиц.

**26.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, составляет 0,016 единиц при числе степеней свободы, равном 24. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,045 абс. единиц.

**26.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, составляет 0,063 абс. единиц при числе степеней свободы, равном 7. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,18 абс. единиц.  
  
Примечание 6 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1963 году для трех образцов с плотностью в градусах Боме, составляющей приблизительно 61, 65 и 66 единиц. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из девяти лабораторий с их повторением через день до достижения общего количества определений, равного 120. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.

26.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения плотности серной кислоты в градусах Боме.

**НЕЛЕТУЧЕЕ ВЕЩЕСТВО**

## 27 Область применения

27.1 Данный метод предназначен для гравиметрического определения нелетучего вещества в серной кислоте. Нижний предел определения нелетучего вещества составляет 0,001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 28 Сущность метода

28.1 Взвешенную пробу серной кислоты выпаривают, прокаливают и взвешивают остаток.

## 29 Аппаратура

29.1 Выпарительная чашка, изготовленная из платины или кварцевого стекла, вместимостью 150 мл.

29.2 Муфельная печь, обеспечивающая поддержание температуры (800±25) °С ((1472±4) °F).

29.3 Тигельные щипцы.

## 30 Проведение испытания

30.1 Очищают чашку из платины или кварцевого стекла (примечания 7 и 8) и прокаливают в муфельной печи при температуре (800±25) °С ((1472±45) °F) в течение не менее 10 мин. Чашку охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до 0,1 мг (примечание 9).  
  
Примечание 7 - Перед первым использованием новые чашки из платины или кварцевого стекла следует прокипятить в  (1+1) в течение не менее 10 мин, промыть и прокалить в муфельной печи в течение не менее 1 ч.  
  
Примечание 8 - Чашки из кварцевого стекла следует использовать только при низком содержании нелетучего вещества. Остаток пробы с высоким содержанием нелетучего вещества может вплавляться в чашку.  
  
Примечание 9 - Перед взвешиванием чашки из кварцевого стекла должны охлаждаться в течение не менее 45 мин, чашки из платины - в течение не менее 20 мин.

30.2 Перемешивают пробу, переворачивая бутылку с пробой до тех пор, пока все твердые частицы не перейдут во взвешенное состояние.  
  
Примечание 10 - Для получения представительной пробы важно, чтобы проба была хорошо перемешана и все твердые частицы находились в виде однородной суспензии.

30.3 Пробу массой не менее 50 г, взвешенную с точностью до 0,1 г, или взвешенную пробу в количестве, достаточном для получения не менее 1 мг остатка, переносят в выпарительную чашку и выпаривают досуха нагреванием на газовой горелке или электроплитке в вытяжном шкафу. После выпаривания пробу прокаливают в муфельной печи в течение 10 мин. При обращении с выпарительной чашкой используют тигельные щипцы.

30.4 Охлаждают чашку с пробой в эксикаторе до комнатной температуры и быстро взвешивают с точностью до 0,1 мг.

## 31 Расчеты

31.1 Рассчитывают содержание нелетучего вещества, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, по следующей формуле (примечание 11):

Нелетучее вещество, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (6)

где - масса выпарительной чашки с остатком, г;  
  
 - масса выпарительной чашки, г;  
  
 - масса пробы, г.  
  
Примечание 11 - Если содержание нелетучего вещества составляет менее 0,0010% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, то результат определения записывают в протокол испытания как "менее 0,0010% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа".

## 32 Протокол испытания

32.1 Записывают в протокол испытания результат определения содержания нелетучего вещества, выраженный в процентах, с округлением до 0,0001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 33 Прецизионность и отклонение метода

33.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 12).

**33.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения соответствует значению, приведенному в таблице 2, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 2.

**33.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, соответствует значению, приведенному в таблице 2, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 2.

**33.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, соответствует значению, приведенному в таблице 2, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 2.  
  
Примечание 12 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1963-1964 годах для трех образцов, содержащих приблизительно 0,003% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,005% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,010% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,014% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,024% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и 0,048% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа нелетучего вещества. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из восьми-десяти лабораторий с их повторением через день. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Данные по межлабораторному исследованию имеются в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:E15-1047.

33.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения содержания нелетучего вещества в серной кислоте.  
  
  
Таблица 2 - Показатели прецизионности метода определения нелетучего вещества

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Содержание нелетучего вещества, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа | Повтояремость | | | Лабораторная прецизионность | | | Воспроизводимость | | |
|  | Станда- ртное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал | Станда- ртное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал | Станда- ртное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал |
| 0,003 | 0,0004 | 22 | 0,0010 | 0,0004 | 11 | 0,0010 | 0,0015 | 10 | 0,0040 |
| 0,004 | 0,0008 | 16 | 0,0023 | 0,0007 | 8 | 0,0019 | 0,0013 | 7 | 0,0036 |
| 0,01 до 0,024 | 0,0015 | 54 | 0,0042 | 0,0009 | 27 | 0,0024 | 0,0013 | 7 | 0,0036 |
| 0,048 | 0,0009 | 20 | 0,0025 | 0,0013 | 10 | 0,0036 | 0,0046 | 9 | 0,0130 |

**ЖЕЛЕЗО**

## 34 Область применения

34.1 Данный метод предназначен для определения железа в серной кислоте. Нижний предел определения железа составляет 0,0001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 35 Сущность метода

35.1 Железо восстанавливают и определяют его содержание колориметрически, используя 1,10-фенантролин (ортофенантролин), образующий оранжево-красный комплекс с двухвалентным железом. Измеряют интенсивность окраски образовавшегося комплекса на фотометре, откалиброванном с использованием стандартных растворов железа.

## 36 Мешающие влияния

36.1 Описание процедур устранения всех возможных мешающих влияний не является предметом данного метода. Хром мешает определению при его присутствии в количестве, при котором окраска иона хрома обладает маскирующим эффектом. Медь, сурьма, кобальт, ртуть (I) и олово (II, IV) оказывают мешающее влияние при их концентрации от 10 до 50 мкг/г (ppm). Кадмий, ртуть (II), цинк и никель могут оказывать мешающее влияние, которое может быть устранено при использовании избыточного количества 1,10-фенантролина.

## 37 Аппаратура

37.1 Фотометр - любой фотоэлектрический спектрофотометр или фотометр со светофильтрами, обеспечивающий определение оптической плотности раствора в диапазоне длин волн от 500 до 525 нм.

37.2 Фотометрические кюветы с длиной оптического пути 2 см.  
  
Примечание 13 - Данный метод определения разработан для кюветы с длиной оптического пути 2 см. Использование кювет других размеров допускается при возможности внесения соответствующих корректировок относительно количества пробы и применяемых реактивов.

## 38 Реактивы

38.1 Ацетат аммония - раствор уксусной кислоты. Растворяют 100 г ацетата аммония (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) в воде объемом около 600 мл, фильтруют полученный раствор, добавляют к фильтрату 200 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л.

38.2 Раствор гидроксида аммония (1+1). Разбавляют 500 мл гидроксида аммония (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа), используя 500 мл воды, и перемешивают.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Данные по межлабораторному исследованию имеются в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:E15-1047.

38.3 Красная бумага Конго.

38.4 Раствор гидрохлорида гидроксиламина (100 г/л). Растворяют 100 г гидрохлорида гидроксиламина (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) в воде объемом около 600 мл, фильтруют полученный раствор и разбавляют до 1 л.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Данные по межлабораторному исследованию имеются в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:E15-1047.

38.5 Стандартный раствор железа (1 мл = 0,01 мг Fe). См. ASTM Е 200.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Данный раствор используется только для целей калибровки.

38.6 Раствор 1,10-фенантролина (о-фенантролина) (3 г/л). Растворяют 3 г моногидрата ортофенантролина в 500 мл воды, добавляют 1 мл соляной кислоты (), перемешивают полученный раствор, фильтруют и разбавляют до 1 л.

## 39 Калибровка

39.1 К серии мерных колб вместимостью 100 мл добавляют пипеткой 0, 2, 4, 8 и 10 мл стандартного раствора железа. В каждую колбу последовательно добавляют следующие реактивы (перемешивая смесь после добавления каждого из реактивов): 20 мл воды, 1 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина, 5 мл раствора 1,10-фенантролина и ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа (1+1) в количестве, необходимом для доведения рН до 3,5-4,0 (до щелочной реакции красной бумаги Конго). Добавляют 5 мл раствора ацетата аммония, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и дают раствору отстояться в течение приблизительно 15 мин.

39.2 Измеряют значения оптической плотности растворов на фотометре при длине волны, установленной на значение 510 нм, или на фотометре со светофильтром в диапазоне длин волн от 500 до 525 нм, настраивая нулевое значение фотометра по холостой пробе.

39.3 Строят на миллиметровой бумаге график зависимости оптической плотности калибровочных растворов от содержания железа, выраженного в миллиграммах на 100 мл раствора.

## 40 Проведение определения

40.1 Перемешивают пробу, переворачивая бутылку с пробой до тех пор, пока все твердые частицы не перейдут во взвешенное состояние (примечание 10).

40.2 Устанавливают воронку с носиком длиной 70 мм в колбу вместимостью 100 мл и добавляют 50 мл воды (примечание 14). Извлекают воронку и при непрерывном перемешивании вращательными движениями содержимого колбы постепенно добавляют 1 г пробы взвешиванием с точностью до 0,001 г непосредственно в колбе (по разности масс). Промывают горлышко колбы, используя приблизительно 5 мл воды.  
  
Примечание 14 - Воронку используют для того, чтобы горлышко колбы оставалось сухим, и для предотвращения разливания или разбрызгивания добавляемой воды.

40.3 Последовательно добавляют следующие реактивы (перемешивая раствор после добавления каждого из реактивов): 1 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина, 5 мл раствора 1,10-фенантролина и ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа (1+1) в количестве, необходимом для доведения рН раствора до 3,5-4,0 (до щелочной реакции красной бумаги Конго). Добавляют 5 мл раствора ацетата аммония, доводят объем раствора водой до метки, тщательно перемешивают и дают отстояться в течение приблизительно 15 мин.

40.4 Готовят холостой раствор с использованием всех реактивов, но без добавления пробы. Дают раствору отстояться в течение приблизительно 15 мин.

40.5 Измеряют оптическую плотность пробы при такой же длине волны, при которой проводилось построение калибровочной кривой, устанавливая показание прибора на нулевое значение оптической плотности, используя холостой раствор. Определяют по калибровочной кривой количество железа в миллиграммах, соответствующее наблюдаемому значению оптической плотности пробы.  
  
Примечание 15 - Если возникающее окрашивание является слишком интенсивным и выходит за пределы калибровочной кривой, повторяют испытание с использованием меньшего количества пробы.  
  
Примечание 16 - Если возникающее окрашивание является менее интенсивным, чем окрашивание, образующееся при использовании 0,01 мг железа, повторяют испытание следующим образом. Переносят 10 г пробы, взвешенной по разности масс с точностью до 0,01 г, в стакан вместимостью 50 мл и выпаривают практически досуха нагреванием на газовой горелке или электроплитке в вытяжном шкафу. Полученный остаток охлаждают. Добавляют 10 мл воды, 2 мл  (sp gr (относительная плотность) 1,19) и нагревают для растворения всех твердых частиц. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, используя минимальное количество воды, и продолжают испытание в соответствии с 40.3, начиная с добавления 1 мл раствора гидрохлорида гидроксиламина.

## 41 Расчеты

41.1 Рассчитывают содержание железа, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, по следующей формуле (примечание 17):

Содержание железа, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (7)

где  - масса железа, определенная по калибровочной кривой, мг;  
  
 - масса использованной пробы, г.  
  
Примечание 17 - Если содержание железа составляет менее 0,0001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, то результат определения записывают в протокол испытания как "менее 0,0001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа".

## 42 Протокол

42.1 Записывают в протокол испытания результат определения содержания железа, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, с округлением до 0,0001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 43 Прецизионность и отклонение

43.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 18).

**43.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения составляет 0,00018 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 52. Расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0005 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

**43.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, составляет 0,00021 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 26. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0009 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

**43.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, составляет 0,00034 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 6. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0009 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
Примечание 18 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1963-1964 годах для трех образцов, содержащих приблизительно 0,004% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,005% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и 0,008% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа железа. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из девяти лабораторий с их повторением через день до достижения общего количества определений, равного 108. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.  
  
  
При испытаниях одного образца, содержащего приблизительно 0,0003% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа железа, проводимых с участием одного оператора в каждой из восьми лабораторий до достижения общего количества определений, равного 32, были получены показатели прецизионности, указанные ниже.  
  
**Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения составляет 0,000041 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 16. Расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0001 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
**Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, составляет 0,000051 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 8. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0001 абс. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
**Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, составляет 0,00014% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа абс. при числе степеней свободы, равном 7. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 0,0004% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа абс.

43.1.4 При содержании железа выше 0,01% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа прецизионность метода является более низкой, что обусловлено сложностью отбора пробы.

43.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения содержания железа в серной кислоте.

**ДИОКСИД СЕРЫ**

## 44 Область применения

44.1 Данный метод предназначен для определения содержания свободного диоксида серы, растворенного в серной кислоте. Нижний предел определения диоксида серы составляет 0,002% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 45 Сущность метода

45.1 Диоксид серы вытесняют из пробы серной кислоты, продувая ее потоком газообразного азота. Выделяющийся диоксид серы поглощается щелочным раствором, который затем обрабатывается раствором, содержащим избыточное количество йодат- и йодид-ионов, которое титруют тиосульфатом натрия.

## 46 Аппаратура

46.1 Установка, состоящая из последовательно соединенных элементов для подачи и поглощения газа, указанных ниже.

46.1.1 Источник чистого газообразного азота.

46.1.2 Склянка Дрекселя для промывания газа вместимостью 125 мл, используемая в качестве предохранительного сосуда для предотвращения засасывания кислоты назад.

46.1.3 Склянка Дрекселя для промывания газов вместимостью 125 мл с пористым стеклянным диском на поглотительной трубке.

46.1.4 Склянка Дрекселя для промывания газов вместимостью 250 мл с пористым стеклянным диском на поглотительной трубке.

## 47 Реактивы

47.1 Раствор йодата калия-йодида калия (концентрации приблизительно 0,1 мэкв/мл ()). Растворяют 4 г йодата калия () и 100 г йодида калия (KI) в воде и доводят объем раствора до 1 л.

47.2 Раствор гидроксида натрия (4 г/л). Растворяют 4 г гидроксида натрия (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) в воде и доводят объем раствора до 1 л.

47.3 Стандартный раствор тиосульфата натрия (концентрации 0,1 мэкв/мл ()). См. ASTM Е 200.

47.4 Стандартный раствор тиосульфата натрия (концентрации 0,01 мэкв/мл ()). Переносят пипеткой 100 мл раствора тиосульфата натрия (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) концентрации 0,1 мэкв/мл () в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят водой до метки и перемешивают. Нормальность полученного раствора ровно в десять раз меньше нормальности исходного раствора (0,1 ).

47.5 Индикаторный раствор крахмала (10 г/л). Перемешивают 1 г растворимого крахмала с 5 мг красного йодида ртути () и добавляют холодную воду в количестве, необходимом для получения жидкой пастообразной массы, которую медленно переносят при непрерывном перемешивании в кипящую воду объемом 100 мл. Кипятят смесь при непрерывном перемешивании до получения жидкотекучего прозрачного раствора. Раствор перед использованием охлаждают.

47.6 Серная кислота (1+5). Осторожно смешивают (при непрерывном перемешивании) 1 объем концентрированной серной кислоты (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, sp gr (относительная плотность) 1,84) с 5 объемами воды.

## 48 Проведение испытания

48.1 Продувают предохранительную склянку азотом.

48.2 Переносят из мерного цилиндра около 50 мл пробы в склянку Дрекселя вместимостью 125 мл, которую соединяют с предохранительной склянкой. Записывают объем используемой пробы  в миллилитрах.

48.3 Вводят в склянку Дрекселя вместимостью 250 мл около 100 мл раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и соединяют ее со склянкой Дрекселя вместимостью 125 мл.

48.4 Пропускают газообразный азот через установку в течение 3 ч со скоростью около 20 л/ч.

48.5 Отсоединяют склянку, содержащую раствор ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, и перекрывают поток азота. Промывают трубку барботера водой, собирая промывные воды в склянку, добавляют в склянку пипеткой 5 мл раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и перемешивают.

48.6 Добавляют 5 мл ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа (1+5) и 2 мл индикаторного раствора крахмала и титруют раствором ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа с концентрации 0,01 мэкв/мл () до исчезновения синего окрашивания. Регистрируют объем израсходованного на титрование раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа . (При отсутствии синего окрашивания испытание повторяют с использованием 25 мл пробы.)

48.7 Полностью повторяют испытание, используя 50 мл воды вместо пробы в склянке Дрекселя вместимостью 125 мл. Записывают объем израсходованного на титрование раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа .

48.8 Если для обратного титрования раствора пробы требуется более 30 мл раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, повторяют определение для холостого раствора и пробы, используя только 2 мл раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 49 Расчеты

49.1 Рассчитывают содержание диоксида серы, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, по следующей формуле (примечание 19):

Диоксид серы, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (8)

где  - объем раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, необходимый для титрования холостого раствора, мл;  
  
 - объем раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, необходимый для титрования раствора пробы, мл;  
  
 - нормальность раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, мэкв/мл ();  
  
 - объем пробы, мл.  
  
Примечание 19 - Если содержание диоксида серы составляет менее 0,002% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, то результат определения записывают в протокол испытания как "менее 0,002% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа".

## 50 Протокол испытания

50.1 Записывают в протокол испытания результат определения содержания диоксида серы, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа с округлением до 0,001% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

## 51 Прецизионность и отклонение метода

51.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 20).

**51.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения составляет 10,1 отн. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 42. Расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% не должно превышать 28 отн. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

**51.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, составляет 7,45 отн. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 21. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 21 отн. ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.

*51.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)*  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, составляет 15,7 отн. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа при числе степеней свободы, равном 6. Расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% не должно превышать 44 отн. % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
Примечание 20 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1967 году для трех образцов, содержащих приблизительно 0,004% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, 0,008% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и 0,016% ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа диоксида серы. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из десяти лабораторий с их повторением через день до достижения общего количества определений, равного 84. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.

51.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения содержания диоксида серы в серной кислоте.

**МЫШЬЯК**

## 52 Область применения

52.1 Данный метод предназначен для калориметрического определения мышьяка в серной кислоте. Нижний предел определения мышьяка составляет 0,01 мкг/г (ppm).

## 53 Сущность метода

53.1 Восстанавливают мышьяк до гидрида мышьяка, который поглощается раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине с образованием красного комплекса, интенсивность окраски которого измеряют на фотометре.

## 54 Мешающие влияния

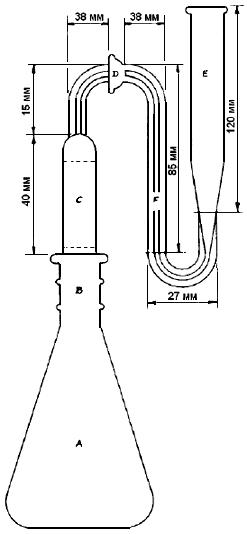
54.1 Сурьма восстанавливается до стибина, который вступает в реакцию с указанным выше реактивом. Образующаяся при этом окраска незначительно отличается от окраски, образующейся в результате реакции с участием мышьяка.

## 55 Аппаратура

55.1 Фотометрические кюветы с длиной оптического пути 2 см.  
  
Примечание 21 - Данный метод определения разработан для кюветы с длиной оптического пути 2 см. Использование кювет других размеров допускается при возможности внесения соответствующих корректировок относительно количества пробы и применяемых реактивов.

55.2 Генератор арсина (рисунок 3).  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Единственным поставщиком аппаратуры, известным в настоящее время, является компания Fisher Scientific Co. No. 01-405. При наличии сведений о других поставщиках можно предоставить данные сведения в штаб-квартиру ASTM. Эти сведения и комментарии будут внимательно рассмотрены на заседании ответственного технического комитета.

### Рисунок 3 - Генератор арсина



А - генератор, колба Эрленмейера вместимостью 125 мл;  
  
В - стандартное конусное соединение, 24/40;  
  
С - очиститель;

D - шаровое шарнирное соединение, 12/2;  
  
Е - поглотительный сосуд вместимостью 12 мл, представляющий собой толстостенную центрифужную пробирку с удлиненной капиллярной соединительной трубкой внутренним диаметром 2 мм

Рисунок 3 - Генератор арсина

55.3 Мерные колбы с притертой пробкой вместимостью 10 мл.

55.4 Фотометр - любой фотоэлектрический спектрофотометр или фотометр со светофильтрами, обеспечивающий определение оптической плотности растворов в диапазоне длин волн от 500 до 575 нм.

56 Реактивы (примечание 22)  
  
Примечание 22 - При определении мышьяка по данному методу должны использоваться реактивы и вода с очень низким содержанием мышьяка, особенно это касается цинка. Если содержание мышьяка в ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа является высоким, то вместо 0,1 г ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа используют 5 капель ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа (sp gr (относительная плотность) 1,42).

56.1 Стандартный раствор мышьяка (1 мл = 0,001 мг As). См. ASTM Е 200.

56.2 Соляная кислота (sp gr (относительная плотность) 1,189). Концентрированная соляная кислота ().

56.3 Стекловата, пропитанная ацетатом свинца. Растворяют 100 г тригидрата ацетата свинца [ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа] в 200 мл воды. Пропитывают стекловату раствором, удаляют избыток раствора и высушивают в вакууме при комнатной температуре. Пропитанную стекловату хранят в закрытой бутылке.

56.4 Раствор индикатора метилового красного (5 г/л). Растворяют 5 г метилового красного в 1 л этилового спирта (95%).

56.5 Раствор йодида калия (100 г/л). Растворяют 100 г йодида калия () в воде объемом около 750 мм, фильтруют и доводят объем раствора до 1 л.

56.6 Пиридин (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа). Реактив должен быть бесцветным, как вода.

56.7 Раствор диэтилдитиокарбамата серебра ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа в пиридине (5 г/л). Растворяют 1 г реактива в 200 мл пиридина. Раствор хранят в бутылке из желтого стекла. Каждый месяц готовят свежий раствор.

56.8 Хлорид натрия ().

56.9 Раствор гидроксида натрия (100 г/л). Растворяют 100 г гидроксида натрия (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

56.10 Нитрат натрия (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа).

56.11 Раствор хлорида олова (400 г/л). Растворяют 40 г дигидрата хлорида олова (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа) в смеси, состоящей из 25 мл воды и 75 мл  (sp gr (относительная плотность) 1,19).

56.12 Цинк, 20 меш.

## 57 Калибровка

57.1 В ряд колб генератора вместимостью 125 мл вводят пипеткой 0, 1, 3, 5, 10 и 15 мл стандартного раствора мышьяка (примечание 23). Разбавляют содержимое каждой колбы водой до 35 мл. Добавляют 5 мл , 2 мл раствора  и 8 капель раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа (примечание 24). Перемешивают растворы и дают им отстояться 15 мин для обеспечения полного восстановления мышьяка до трехвалентного состояния.

57.2 Трубку очистителя для каждой колбы набивают стекловатой, пропитанной ацетатом свинца, и смачивают 1 каплей раствора ацетата свинца. Смазывают стандартное конусное соединение и шаровое шарнирное соединения смазкой и собирают очистительно-поглотительную единицу установки. Собранную единицу к колбе генератора не подсоединяют. Вводят пипеткой 3 мл раствора диэтилдитиокарбамата серебра в каждую поглотительную секцию. Используя насыпную воронку, в каждую колбу быстро добавляют 3,0 г цинка. Сразу же после этого очистительно-поглотительную единицу прикрепляют к колбе генератора и выдерживают в течение 30 мин.  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
 Смазка не должна быть растворимой в пиридине. Пластичная смазка "K-Y" (продукт с товарным знаком компании Johnson and Johnson) считается подходящей для данных целей.

57.3 Растворы из поглотительных секций переносят в отдельные сухие мерные колбы вместимостью 10 мл. Каждую поглотительную секцию ополаскивают пиридином и переносят промывные воды в указанные выше колбы. Содержимое колб доводят до метки пиридином и перемешивают.

57.4 Измеряют значения оптической плотности растворов на фотометре при длине волны, установленной на значение 560 нм, или на фотометре со светофильтром в диапазоне длин волн от 500 до 575 нм, настраивая нулевое значение фотометра по холостой пробе.

57.5 Строят на миллиметровой бумаге график зависимости оптической плотности калибровочных растворов от содержания мышьяка, выраженного в миллиграммах на 10 мл раствора.  
  
Примечание 23 - Всю новую стеклянную посуду очищают горячей концентрированной серной кислотой (ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа), промывают водой, промывают ацетоном и высушивают. Если стеклянная посуда используется только для определений мышьяка, ее последующую очистку допускается проводить без использования ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа.  
  
Примечание 24 - Слишком большой избыток ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа приводит к потере мышьяка в результате его восстановления до элементарного мышьяка.

## 58 Проведение испытания

58.1 Используя мерный цилиндр, переносят около 50 мл пробы в стакан вместимостью 100 мл. Записывают объем используемой пробы  в миллилитрах. Добавляют около 0,1 г ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа и 0,1 г  и упаривают полученный раствор практически досуха на электроплитке в вытяжном шкафу.

58.2 Переносят пробу в колбу-генератор, используя небольшие порции воды. Общий объем раствора не должен превышать 30 мл.

58.3 Добавляют 1 каплю раствора метилового красного и каплями прибавляют раствор ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа до щелочной реакции раствора (до появления желтой окраски). Полученный раствор разбавляют водой до 35 мл.

58.4 Добавляют 5 мл , 2 мл раствора  и 8 капель раствора ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа. Раствор перемешивают и дают отстояться в течение 15 мин.

58.5 Трубку очистителя для каждой колбы набивают стекловатой, пропитанной ацетатом свинца, и смачивают 1 каплей раствора ацетата свинца. Смазывают стандартное конусное соединение и шаровое шарнирное соединения смазкой и собирают очистительно-поглотительную единицу установки. Собранную единицу к колбе генератора не подсоединяют. Вводят пипеткой 3 мл раствора диэтилдитиокарбамата серебра в каждую поглотительную секцию. Используя насыпную воронку, в каждую колбу быстро добавляют 3,0 г цинка. Сразу же после этого очистительно-поглотительную единицу прикрепляют к колбе генератора и выдерживают в течение 30 мин.

58.6 Раствор из поглотительной секции переносят в отдельную сухую мерную колбу вместимостью 10 мл. Поглотительную секцию ополаскивают пиридином и переносят промывные воды в эту же колбу. Содержимое колбы доводят до метки пиридином и перемешивают.

58.7 Подготавливают холостой раствор, используя все реактивы, но без пробы.

58.8 Измеряют оптическую плотность пробы при такой же длине волны, при которой проводилось построение калибровочной кривой, устанавливая показание прибора на нулевое значение оптической плотности, используя холостой раствор. Определяют по калибровочной кривой количество мышьяка в миллиграммах, соответствующее наблюдаемому значению оптической плотности пробы.  
  
Примечание 25 - Если возникающее окрашивание является слишком интенсивным и выходит за пределы калибровочной кривой, повторяют испытание с использованием меньшего количества пробы.

## 59 Расчеты

59.1 Рассчитывают содержание мышьяка, мкг/г (ppm) по следующей формуле (примечание 26):

Содержание мышьяка, мкг/г ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа, (7)

где  - содержание мышьяка, установленное по калибровочному графику, мг;  
  
 - масса пробы, мг.  
  
Примечание 26 - Если содержание мышьяка составляет менее 0,01 мкг/г (ppm), то результат определения записывают в протокол испытания как "менее 0,01 мкг/г (ppm)".

## 60 Протокол испытания

60.1 Записывают в протокол испытания результат определения содержания мышьяка, мкг/г (ppm), с округлением до 0,01 мкг/г (ppm).

## 61 Прецизионность и отклонение метода

61.1 Оценку приемлемости результатов испытания следует проводить на основании критериев, приведенных ниже (см. примечание 27).

**61.1.1 Повторяемость (один оператор)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результата однократного определения соответствует значению, приведенному в таблице 3, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между результатами двух данных определений при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 3.  
  
  
Таблица 3 - Показатели прецизионности метода определения нелетучего вещества

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Содержание нелетучего вещества, % ГОСТ 31803-2012 Кислота серная. Методы анализа | Повторяемость | | | Лабораторная прецизионность | | | Воспроизводимость | | |
|  | Стандар- тное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал | Стандар- тное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал | Стандар- тное отклоне- ние | Число степеней свободы | 95%-ный довери- тельный интервал |
| 0,06 | 0,0069 | 16 | 0,02 | 0,0052 | 8 | 0,01 | 0,018 | 7 | 0,05 |
| 0,60 | 0,040 | 14 | 0,11 | 0,028 | 7 | 0,08 | 0,134 | 6 | 0,37 |

**61.1.2 Лабораторная прецизионность (внутрилабораторная прецизионность, междневная изменчивость)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных одним оператором в разные дни, соответствует значению, приведенному в таблице 3, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 3.

**61.1.3 Воспроизводимость (межлабораторная)**  
  
Установлено, что стандартное отклонение результатов определения (каждый из которых является среднеарифметическим значением результатов двух параллельных определений), полученных операторами в различных лабораториях, соответствует значению, приведенному в таблице 3, при указанном числе степеней свободы. Предельное расхождение между двумя указанными среднеарифметическими значениями при доверительной вероятности 95% приведено в таблице 3.  
  
Примечание 27 - Оценка указанных показателей прецизионности основана на анализе результатов межлабораторных испытаний, проведенных в 1967 году для двух образцов, содержащих приблизительно 0,06 и 0,6 мкг/г (ppm) мышьяка. Дублирующие испытания проводились с участием одного оператора в каждой из десяти лабораторий с их повторением через день до достижения общего количества определений, равного 32. Определение показателей прецизионности проводилось согласно ASTM Е 180.  
  
  
Испытания одного образца с содержанием мышьяка приблизительно 0,01 мкг/г проводились с участием одного оператора в каждой из восьми лабораторий до достижения общего количества определений, равного 32. Данные, полученные для данного образца, являются неточными, поскольку указанное содержание мышьяка находится вблизи граничного значения чувствительности данного метода.

61.2 Отклонение данного метода не установлено из-за отсутствия аттестованного стандартного образца для оценки отклонения результата определения содержания мышьяка в серной кислоте.  
  
  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
УДК 661.25:006.354 МКС 71.060.30 IDT  
  
Ключевые слова: общая кислотность, методы анализа, мышьяк, плотность в градусах Боме, железо, нелетучее вещество, диоксид серы, серная кислота  
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_