
**Изменение № 1 ГОСТ 12363—79 Стали легированные и высоколегированные.
Методы определения селена**

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.06.85
№ 1808 срок введения установлен**

с 01.01.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

По всему тексту стандарта заменить единицы измерения и слова: мл на см³, л на дм³, «титр» на «массовая концентрация», «1, 2, 6, 10 %-ный раствор» на «раствор 10, 20, 60, 100 г/дм³».

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает титриметрический и фотометрический методы определения селена (при массовых долях от 0,03 до 0,50 %), экстракционно-фотометрический метод определения селена (при массовой доле от 0,06 до 0,5 %) полярографический метод определения селена (при массовой доле от 0,05 до 0,50 %) в легированных и высоколегированных сталях».

Раздел 1. Заменить ссылку: ГОСТ 20560—75 на ГОСТ 20560—81.

Пункт 2.2. Исключить ссылку: ГОСТ 5.1489—72;

предпоследний абзац. Заменить слова: «0,01 н. раствором серноватистокислового натрия» на «тиосульфатом натрия с концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм³»;

последний абзац. Заменить слова: «Титр раствора тиосульфата натрия (T), выраженный в граммах селена, вычисляют по формуле» на «Концентрацию раствора тиосульфата натрия по селену (T), г/см³, вычисляют по формуле».

Пункт 2.4.1. Формула. Экспликацию для T изложить в новой редакции: «где T — концентрация раствора тиосульфата натрия по селену, г/см³»;

Пункт 2.4.2. Заменить слова: «в таблице» на «в табл. 1».

Пункт 3.2. Заменить ссылку: ГОСТ 11293—78 на ГОСТ 23058—78; исключить ссылку: ГОСТ 5.1489—72.

(Продолжение см. с. 46)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12363—79)

Пункт 3.3. Заменить слова: «от 0,05 до 0,20 %» на «свыше 0,05 до 0,20 %»; «от 0,20 до 0,50 %» на «свыше 0,20 до 0,050 %»; «количество селена» на «массу селена».

Пункт 3.3.1. Заменить слова: «концентрацией селена» на «масс селена».

Пункт 3.4.2. Заменить слова: «в таблице» на «в табл. 1».

Стандарт дополнить разделами — 4, 5:

«4. Экстракционно-фотометрический метод

4.1. Сущность метода

Метод основан на экстракции толуолом комплексного соединения селена (IV) с ортофенилендиамином и измерении светопоглощения полученного экстракта при длине волны 330 нм. Влияние сопутствующих элементов устраняют прибавлением ортофосфорной кислоты и трилона Б.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр с принадлежностями; рН-метр-милливольтметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты при перемешивании.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 или ГОСТ 4204—77, раствор 1:1 и 0,5 моль/дм³.

Кислота муравьиная по ГОСТ 5848—73.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Ортофенилендиамин, перекристаллизованный, свежеприготовленный раствор с концентрацией 10 г/дм³.

Толуол по ГОСТ 5789—78.

Соль динатриевая-*N, N, N', N'*-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³.

Селен высокой чистоты по ГОСТ 6738—71.

Стандартные растворы селена (IV).

(Продолжение см. стр. 47)

Раствор А (концентрация селена 0,0001 г/см³): 0,1 г селена помещают в стакан, прибавляют 10 см³ азотной кислоты, растворяют при слабом нагревании, прибавляют 10 см³ разбавленного 1:1 раствора серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты.

Образовавшиеся соли растворяют при нагревании в 20—30 см³ воды, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор Б (концентрация селена 0,00002 г/см³), готовят перед употреблением разбавлением раствором А: 200 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Массу навески пробы в зависимости от массовой доли селена приведена в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля селена, %	Масса навески пробы, г
От 0,06 до 0,1	0,4
» 0,1 » 0,15	0,25
» 0,15 » 0,25	0,15
» 0,25 » 0,5	0,1

Навеску стали помещают в стакан, прибавляют 30 см³ смеси азотной и соляной кислот 1:3, растворяют при слабом нагревании, прибавляют 20 см³ разбавленного (1:1) раствора серной кислоты и выпаривают раствор при слабом нагревании до начала выделения паров серной кислоты. Полученные соли растворяют при нагревании в 30—40 см³ воды, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в стакан, прибавляют 20 см³ воды, 2 см³ муравьиной кислоты, 5 см³ ортофосфорной кислоты, 1 см³ трилона Б, перемешивают и прибавляют аммиак водный до рН 1 (контроль по рН-метру). К полученному раствору прибавляют 3 см³ раствора ортофенилендиамина, перемешивают и оставляют на 20 мин. Раствор переводят в делительную воронку, обмывая стенки стакана минимальным количеством воды, прибавляют 10 см³ толуола и встряхивают в течение 2 мин.

После расслоения нижний слой сливают и отбрасывают. Экстракт, содержащий комплексное соединение селена с ортофенилендиаминном, фильтруют через стеклянную воронку с ватным тампоном, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 25 см³, и промывают тампон небольшим количеством толуола. Фильтрат в колбе доводят толуолом до метки, перемешивают и фотометрируют на спектрофотометре при $\lambda = 330$ нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 10 мм, применяя в качестве раствора сравнения толуол.

4.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью 300—400 см³ последовательно приливают 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 см³ стандартного раствора селена Б, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 г селена, прибавляют 30 см³ смеси соляной и азотной кислот 3:1 и далее поступают, как указано в п. 4.3.1.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам селена строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю селена (X) в процентах вычисляют по формуле

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

(Продолжение см. с. 48)

где m_1 — масса селена, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески стали, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значений, указанных в табл. 1.

5. Полярнографический метод

5.1. Сущность метода

Метод основан на регистрации поляризационных кривых восстановления селена (IV) в растворе серной кислоты (0,5 моль/дм³) на поверхности ртутного капающего электрода. От сопутствующих элементов селен отделяют в виде элементного восстановлением сернокислым гидразином.

5.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Полярнограф осциллографический ПО-5122 или переменного тока ППТ-1. Допускается применять полярнографы других марок.

Ячейка полярнографическая, выполненная из стекла, с анодом (донная ртуть) и ртутным капающим катодом, прилагаемая к полярнографу.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь соляной и азотной кислот: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты при перемешивании.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78 или ГОСТ 4201—77, раствор 1:1 и 0,5 моль/дм³.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий иодноватокислый по ГОСТ 4202—75.

Раствор, содержащий иодистый калий и иодноватокислый калий: 0,14 г иодистого калия и 0,09 г иодноватокислого калия помещают в стакан, приливают 125 см³ воды и сразу же 125 см³ соляной кислоты и перемешивают.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, раствор 100 г/дм³.

Селен высокой чистоты по ГОСТ 6738—71.

Стандартный раствор селена (IV).

Раствор А с массовой концентрацией селена 0,0001 г/см³: 0,1 г селена помещают в стакан, прибавляют 10 см³ азотной кислоты, растворяют при слабом нагревании, прибавляют 10 см³ разбавленного (1:1) раствора серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты.

Образовавшиеся соли растворяют при нагревании в 20—30 см³ воды, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

5.3. Проведение анализа

Масса навески и разведение раствора в зависимости от массовой доли селена указаны в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля селена, %	Масса навески, г	Вместимость колбы, см ³
От 0,05 до 0,1	1	50
» 0,1 » 0,20	1	100
» 0,20 » 0,50	0,5	100

Навеску стали помещают в стакан, приливают 20 см³ смеси азотной и соляной кислот 1:3, 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при слабом нагревании. Добавляют 80—90 см³ теплой воды, 20 см³ раствора, содержащего иодистый и иодноватокислый калий, 30 см³ подогретого сернокислого гидразина, немного фильтробумажной массы и выдерживают на теплом месте в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 5—6 раз теплой водой. Затем растворяют осадок 20 см³ горячей соляной кислоты, содержащей 6—8 капель азотной кислоты, и

(Продолжение см. с. 49)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12363—79)

промывают фильтр 3—4 раза теплой водой. К раствору приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают осторожно до начала выделения паров серной кислоты, прибавляют 2—3 капли азотной кислоты, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, прибавляют 20—30 см³ воды, нагревают до растворения солей. Раствор переводят в мерную колбу соответствующей вместимости (см. табл. 3), доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 5 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают до метки раствор серной кислоты 0,5 моль/дм³ и перемешивают. Раствор помещают в электролитическую ячейку и снимают полярограмму от минус 0,5 В до минус 1,2 В, регистрируя пик восстановления селена (IV) при минус 0,85 В.

Для приготовления раствора сравнения в три стакана помещают такое количество стандартного раствора селена А, масса селена в котором близка к массе селена в навеске образца, приливают 20 см³ смеси кислот, 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1. Далее поступают, как указано в п. 5.3.

(Продолжение см. с. 50)

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю селена (X) в процентах находят методом сравнения по формуле

$$X = \frac{m \cdot (H_x - H_k) \cdot 100}{(H_{ст} - H_{ко}) \cdot m_1} ,$$

где m — масса селена в растворе сравнения, г;

H_x — высота пика селена для раствора анализируемого образца, мм;

$H_{ст}$ — среднее арифметическое значение высоты пика селена для растворов сравнения, мм;

$H_{ко}$ — среднее арифметическое значение высоты пика контрольных опытов, мм;

m_1 — масса навески пробы, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 1».

(ИУС № 9 1985 г.)