УДК 669.13.001.4:006.354 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения мышьяка

Carbon steel and unalloyed cast iron
Methods for determination of arsenic

ГОСТ
22536.6—88

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.01.90
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле мышьяка от 0,01 до 0,20 %) и потенциометрический (при массовой доле мышьяка от 0,02 до 0,20 %) методы определения мышьяка.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

1.2. Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела Δ, приведенного в табл. 1, при выполнении условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности $P=0.95$) значения d_2 (d_3), приведенного в табл. 1;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли мышьяка не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ, приведенное в табл. 1.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли мышьяка. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения $d_к$, приведенного в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Δ, %	Допускаемые расхождения, %			δ, %
		$d_к$	$d_в$	$d_н$	
От 0,01 до 0,02 включ.	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
Св. 0,02 » 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,016	0,020	0,017	0,020	0,010

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании синего мышьяково-молибденового комплекса в результате взаимодействия мышьяка *(Y)* с молибденовокислым аммонием в присутствии восстановителя — сернокислого гидразина. Мышьяк предварительно отделяют от сопутствующих элементов отгонкой в виде треххлористого мышьяка или осаждением тиоацетамидом в виде сульфида.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204—69 или другой конструкции.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:4 и раствор с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 или по ГОСТ 24147—80.

Кислота хлорная, ч.д.а. или х. ч.

Смесь соляной и азотной кислот (3:1) свежеприготовленная: к 150 см³ соляной кислоты приливают 50 см³ азотной кислоты и перемешивают.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³ и 400 г/дм³.

Фенолфталеин, спиртовой раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74, раствор с массовой концентрацией 1,5 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный из спирта, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³ в растворе серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³. Раствор устойчив в течение 2 мес.

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

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают и выдерживают в проточной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера с фильтром «белая лента». Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Молибдатно-гидразиновый раствор (реакционная смесь): в мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 100 см³ раствора молибденовокислого аммония, разбавляют водой до 900 см³, прибавляют 10 см³ раствора сернокислого гидразина, доливают до метки водой и перемешивают.

Готовят непосредственно перед использованием.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³.

Бумага индикаторная универсальная pH.

Ксилол по ГОСТ 9949—76.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Тиоацетамид, перекристаллизованный из ксилола, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Перекристаллизация тиоацетамида: 30 г тиоацетамида растворяют в 100 см³ ксилола при 85—90 °С при перемешивании. Верхний слой раствора осторожно сливают в сухой стакан вместимостью 600—800 см³. В стакан с остатком прибавляют 100 см³ ксилола и снова растворяют при 85—90 °С. Верхний слой сливают в тот же стакан вместимостью 600—800 см³. Эту операцию повторяют 3—4 раза. Полученный раствор охлаждают в проточной воде. Выпавшие кристаллы тиоацетамида отфильтровывают на воронку Бюхнера с двумя фильтрами «белая лента». Кристаллы промывают 2—3 раза ксилолом и высушивают на воздухе.

Медь азотнокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79.

Аммония роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Натрий мышьяковистокислый орто.

Стандартные растворы мышьяка

Раствор А: 0,1320 г трехоксида мышьяка растворяют в 5 см³ раствора гидроксида натрия (50 г/дм³), прибавляют 30 см³ воды и серную кислоту (1:1) до нейтральной реакции по индикаторной бумаге. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: 0,2601 г мышьяковистокислого натрия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0001 г мышьяка.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00001 г мышьяка.

Раствор Б готовят непосредственно перед применением.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли мышьяка (см. табл. 2) помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 250—300 см³, накрывают часовым стеклом и растворяют в 10 см³ смеси соляной и азотной кислот (3:1) при умеренном нагревании.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Навеска стали или чугуна, г
От 0,01 до 0,02 включ.	1,0
Св. 0,02 » 0,05 »	0,5
» 0,05 » 0,10 »	0,2
» 0,10 » 0,20 »	0,1

2.3.2. *Предварительное отделение мышьяка отгонкой в виде хлорида.*

После растворения навески часовое стекло омывают небольшим количеством воды, прибавляют к раствору 10 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, осторожно добавляют 30 см³ соляной кислоты (1:1) и количественно переносят в колбу для дистилляции вместимостью 250 см³ вместе с нерастворившимися солями, обмывая стенки стакана 15 см³ воды. В колбу прибавляют 0,5 г сернокислого гидразина, 0,5 г бромистого калия и медленно отгоняют треххлористый мышьяк, нагревая раствор не выше 120 °С. Отгонку продолжают до тех пор, пока в приемник не пе-

рейдет $^2/_3$ первоначального объема раствора. Дистиллят собирают в стакан вместимостью 100 см³, в который предварительно помещают 10 см³ воды. Дистиллят переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают 20 см³ раствора, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ азотной кислоты, раствор выпаривают досуха и выдерживают сухой остаток 40—60 мин при 120—130 °С. После охлаждения к содержимому стакана приливают 20 см³ молибдатно-гидразинового раствора. Стакан накрывают стеклом и помещают на кипящую водяную баню на 10 мин. Раствор охлаждают до 20°С, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки тем же молибдатно-гидразиновым раствором и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют через 30 мин на спектрофотометре при длине волны 840 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющем максимум пропускания в интервале длин волн 650—710 нм или 710—900 нм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Окисление мышьяка можно проводить перманганатом калия. Для этого дистиллят переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют две капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 400 г/дм³ до появления устойчивой малиновой окраски. Затем приливают по каплям серную кислоту (1:4) до исчезновения окраски и три капли в избыток. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают аликвотную часть раствора 20 см³, прибавляют по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски. Приливают 15 см³ воды, 5 см³ раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте, 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина. Содержимое колбы перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин.

Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют как приведено выше. Из значения оптической плотности анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу мышьяка находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

2.3.3. *Предварительное отделение мышьяка осаждением в виде сульфида.*

После растворения навески часовое стекло обмывают небольшим количеством воды, приливают 20 см³ серной кислоты (1:1) и

выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана или колбы охлаждают, добавляют 40—50 см³ воды, растворяют соли при нагревании, приливают 10 см³ раствора винной кислоты и нагревают 5—10 мин. Затем приливают аммиак до pH 8—9 по индикаторной бумаге и нагревают в течение 15—20 мин при 90—95 °С до полного растворения осадка. После охлаждения к раствору прибавляют серную кислоту (1:1), до pH 2 по индикаторной бумаге и 10 см³ в избыток, доливают раствор водой до 180 см³ и нагревают до кипения. Осторожно добавляют 2—5 г гидроксиламина гидрохлорида и кипятят раствор до полного восстановления железа (по реакции с роданистым аммонием). Прибавляют 10 см³ раствора тиоацетамида, 1 см³ раствора азотнокислой меди, выдерживают раствор с выпавшим осадком сульфидов в течение 10—15 мин на теплой плите, затем прибавляют еще 10 см³ раствора тиоацетамида, выдерживают 30—40 мин при 85—90 °С и охлаждают.

Через 4 ч осадок сульфидов отфильтровывают на два фильтра «белая лента», промывают 6—7 раз водой, растворяют сульфиды на фильтре в 30—40 см³ горячей смеси соляной и азотной кислот (1:1) порциями по 10 см³ и промывают остаток на фильтре 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр отбрасывают.

Раствор упаривают до объема 80—90 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 20 см³ и помещают в стакан вместимостью 100 см³, раствор упаривают до объема 3—5 см³, добавляют 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Стакан с раствором охлаждают, обмывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления паров хлорной кислоты.

После охлаждения к содержимому стакана прибавляют 20 см³ молибдатно-гидразинового раствора и далее поступают как приведено в п. 2.3.2.

2.3.4. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов вместимостью 100 см³ (при проведении окисления мышьяка азотной кислоты) или в шесть мерных колб вместимостью 50 см³ (при проведении окисления мышьяка перманганатом калия или при проведении анализа по п. 2.3.3) помещают 1; 2; 3; 4; 5; 6 см³ стандартного раствора Б, что соответствует: 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006 г мышьяка. Седьмой стакан (или мерная колба), в который добавляют все реактивы, кроме стандартного раствора мышьяка, служит для проведения контрольного опыта.

При проведении окисления мышьяка азотной кислотой во все стаканы приливают 10 см³ азотной кислоты, раствор выпаривают досуха и выдерживают сухой остаток 40—60 мин при 120—130 °С.

После охлаждения к содержимому стакана приливают 20 см³ молибдатно-гидразинового раствора. Стакан накрывают стеклом и помещают на кипящую водяную баню на 10 мин. Раствор охлаждают до 20 °С, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки тем же молибдатно-гидразиновым раствором и перемешивают.

При проведении окисления мышьяка перманганатом калия в каждую мерную колбу вместимостью 50 см³ прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски, приливают воду до объема 40 см³, 5 см³ раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте, 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Содержимое колбы перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. При проведении анализа по п. 2.3.3 во все стаканы приливают 2 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты. Стакан с раствором охлаждают, обливают стенки стакана водой и повторяют выпаривание до появления паров хлорной кислоты. После охлаждения к содержимому стакана прибавляют 20 см³ молибдато-гидразинового раствора. Стакан накрывают стеклом и помещают на кипящую водяную баню на 10 мин. Раствор охлаждают до 20 °С, переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки тем же молибдатно-гидразиновым раствором и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют как приведено в п. 2.3.2.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы мышьяка строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля мышьяка.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю мышьяка (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса мышьяка в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части, г.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли мышьяка приведены в табл. 1.

2.4.3. Метод применяют при разногласиях в оценке качества углеродистой стали и нелегированного чугуна.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

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

3.2. Аппаратура и реактивы

Аппарат для дистилляции мышьяка по ГОСТ 14204—69 или другой конструкции.

Установка для потенциометрического титрования:

пара электродов: индикаторный платиновый и электрод сравнения — каломельный;

магнитная или механическая мешалка;

милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющие четко фиксировать скачок потенциала в конечной точке.

При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, позволяющее проводить измерение в пределах шкалы прибора.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84.

Смесь соляной и азотной кислот (3:1), готовят перед применением.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм^3, готовят следующим образом: 0,2783 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см^3 воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Допускается приготовление раствора из фиксанала. Массовая концентрация *(T)* раствора бромноватокислого калия, выраженная в г мышьяка на 1 см^3 раствора, составляет 0,0003746. Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия *(T)* проверяют по раствору тиосульфата натрия, мышьяковистому ангидриду или стандартному образцу, близкому по составу и массовой доле мышьяка к анализируемой пробе.

3.3. Проведение анализа

Навеску стали или чугуна массой 3 г помещают в стакан или колбу вместимостью 600 см^3, приливают 60 см^3 смеси соляной и азотной кислот и 25—30 см^3 серной кислоты. Стакан или колбу на-

крывают часовым стеклом и проводят растворение вначале при комнатной температуре, а затем при умеренном нагревании до полного растворения навески.

Часовое стекло ополаскивают небольшим количеством воды и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, осторожно приливают 100 см³ соляной кислоты (1:1), и количественно переносят раствор в колбу для дистилляции вместимостью 250 см³. При повышенном содержании графита следует применять колбу вместимостью 500 см³, так как при дистилляции происходит вспенивание раствора.

В колбу добавляют 1 г бромистого калия, 3 г сернокислого гидразина и медленно отгоняют треххлористый мышьяк, нагревая раствор не выше 120 °С.

Дистиллят собирают в стакан вместимостью 400 см³, в который предварительно помещают 40 см³ воды. Отгонку продолжают до тех пор, пока в приемник не перейдет $^2/_3$ первоначального объема раствора.

Стакан с дистиллятом помещают в прибор для потенциометрического титрования, опускают мешалку и электроды и, включив мешалку, перемешивают раствор в течение 0,5—1 мин. Затем, не выключая мешалку, титруют раствор, добавляя по каплям из микробюретки бромноватокислый калий до получения скачка потенциала.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю мышьяка (X_1) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

T — массовая концентрация раствора бромноватокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм³, выраженная в г мышьяка на 1 см³ раствора;

m — масса навески.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли мышьяка приведены в табл. 1.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. К. Нестеров, канд. техн. наук; **С. И. Рудюк**, канд. техн. наук; **С. В. Спирина**, канд. хим. наук (руководитель темы); **В. Ф. Коваленко**, канд. техн. наук; **Н. Н. Гриценко**, канд. хим. наук; **Л. И. Березовая**; **О. М. Киржнер**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.08.88 № 3018

3. **ВЗАМЕН** ГОСТ 22536.6—77

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 1973—77	2.2	ГОСТ 5962—67	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2	ГОСТ 9949—76	2.2
ГОСТ 3760—70	2.2	ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2
ГОСТ 3765—78	2.2	ГОСТ 13610—79	2.2
ГОСТ 4160—74	2.2, 3.2	ГОСТ 14204—69	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2	ГОСТ 14261—77	2.2, 3.2
ГОСТ 4328—77	2.2	ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 4457—74	3.2	ГОСТ 19522—74	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2	ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 5456—79	2.2	ГОСТ 22536.0—87	1.1
ГОСТ 5817—77	2.2	ГОСТ 24147—80	2.2
ГОСТ 5841—74	2.2, 3.2		

gost.e-ecolog.ru