МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ

## Методы определения мышьяка

Alloy cast iron.
Methods for determination of arsenic

**ГОСТ 2604.11—85**

**Взамен ГОСТ 2604.11—77**

МКС 77.080.10
ОКСТУ 0809

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 апреля 1985 г. № 1130 дата введения установлена**

**01.07.86**

**Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)**

Настоящий стандарт устанавливает методы определения мышьяка в легированном чугуне: фотометрический (при массовой доле от 0,01 до 0,25 %); потенциометрический (при массовой доле от 0,05 до 0,25 %).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела Δ, приведенного в таблице, при выполнении следующих условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения $d_2$ ($d_3$), приведенного в таблице;

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

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.

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 таблице.

**(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании синего мышьяково-молибденового комплекса в результате взаимодействия пятивалентного мышьяка с молибденовокислым аммонием в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты или сернокислого гидразина. Мышьяк предварительно отделяют от сопутствующих элементов чугуна дистилляцией в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии бромистого калия и сернокислого гидразина.

**Издание официальное** **Перепечатка воспрещена**

★

*Издание с Изменением № 1, утвержденным в июле 1990 г. (ИУС 11—90).*



gost.e-ecolog.ru

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аппарат для отгонки мышьяка по ГОСТ 14204—69.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:2.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь соляной и азотной кислот, 3:1. Готовят непосредственно перед использованием.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1, 1:4.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74 и раствор 0,1 г/см³.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74 и растворы 0,05 и 0,0015 г/см³.

Раствор восстановительный: раствор сернокислого гидразина 0,05 г/см³, предварительно слегка подогретый, смешивают с раствором бромистого калия в отношении 2:1. Готовят непосредственно перед употреблением. Допускается применение восстановительной смеси из сухих реактивов.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 0,4 г/см³.

Фенолфталеин, индикатор, спиртовой раствор 0,01 г/см³.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 0,001 г/см³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

Серномолибдатный реактив.

12,5 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см³ воды, отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). В стакан вместимостью 1 дм³ приливают 500 см³ воды и медленно при перемешивании приливают 190 см³ серной кислоты, охлаждают и постепенно при перемешивании приливают охлажденный раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор молибденовокислого аммония в серной кислоте устойчив 2 мес.

Кислота хлорная плотностью 1,51 г/см³.

Хлорномолибдатный реактив.

8,1 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см³ воды. В стакан вместимостью 1 дм³ приливают 300 см³ воды, 350 см³ хлорной кислоты и перемешивают, затем постепенно при перемешивании к полученному раствору приливают охлажденный раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор молибденовокислого аммония в хлорной кислоте устойчив 2 мес.

Кислота аскорбиновая, раствор 0,005 г/см³.

Ангидрид мышьяковистый рафинированный по ГОСТ 1973—77.

Натрий мышьяковистокислый орто ($Na_3ASO_3$).

Стандартные растворы мышьяковистого ангидрида или мышьяковистокислого натрия орто:

раствор А с массовой концентрацией мышьяка 0,1 мг/см³:

0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см³ раствора гидроокиси натрия в стакане вместимостью 100 см³, нейтрализуют раствором серной кислоты 1:4 по фенолфталеину и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора А из мышьяковистокислого натрия орто: 0,256 г мышьяковистокислого натрия орто растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³ в воде, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор Б с массовой концентрацией мышьяка 0,01 мг/см³:

10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

Индикаторная бумага универсальная.

Железо карбонильное ос. ч.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Определение мышьяка с серномолибдатным реактивом*

Навеску чугуна массой 1 г (при массовой доле мышьяка 0,01—0,05 %) и 0,2 г (при массовой доле мышьяка свыше 0,05 %) помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 см³, приливают 20 см³ смеси соляной и азотной кислот и 20 см³ серной кислоты 1:1. Растворяют навеску при умеренном нагревании и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 20 см³ соляной кислоты и количественно с помощью 25—30 см³ воды переносят в колбу дистилляционного

аппарата. Прибавляют 15 см³ восстановительного раствора или 0,5 г бромистого калия и 1 г сернокислого гидразина и быстро соединяют колбу с холодильником. Отгонку треххлористого мышьяка ведут при умеренном нагревании при температуре не выше 120 °С.

Прибор проверяют на герметичность с помощью универсальной индикаторной бумаги. Для этого отгоняют соляную кислоту 1:2, проверяя соединение колбы с холодильником с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги, помещенной снаружи на стыке шлифа. В случае негерметичности шлифы прибора необходимо притереть.

Допускается отгонка треххлористого мышьяка в токе азота или другого инертного газа.

Дистиллат собирают в стакан-приемник (мензурку) вместимостью 100 см³, в который предварительно налито 10 см³ воды. Отгоняют не менее $^2/_3$ первоначального объема раствора. Дистиллат переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 2 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия до появления устойчивой малиновой окраски. Затем прибавляют по каплям серную кислоту 1:4 до исчезновения окраски и 3 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, 4 см³ серномолибдатного реактива и 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина 0,0015 г/см³. 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 на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 600—700 нм или спектрофотометре при длине волны 840 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают навески карбонильного железа массой 1 г (при массовой доле мышьяка 0,01—0,05 %) или 0,2 г (при массовой доле мышьяка свыше 0,05 %).

В пять стаканов приливают последовательно 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора Б, что соответствует значениям массовой доли мышьяка 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 % по отношению к исходной навеске 1 г или 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,25 % по отношению к исходной навеске 0,2 г. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта. В каждый стакан приливают по 20 см³ смеси соляной и азотной кислот и по 20 см³ серной кислоты 1:1. Растворяют навески при умеренном нагревании. Далее поступают, как указано в п. 2.3.1. По найденным значениям оптической плотности растворов (с учетом результата контрольного опыта) и соответствующим им значениям массовой доли мышьяка строят градуировочный график.

2.3.3. *Определение мышьяка с хлорномолибдатным реактивом — по п. 2.3.1 со следующим дополнением:*

в мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают аликвотную часть раствора 20 см³ и по каплям при перемешивании прибавляют раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски. Приливают 20 см³ хлорномолибдатного реактива и 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина 0,0015 г/дм³. Содержимое колбы перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин.

Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3.4. Построение градуировочного графика при определении мышьяка с хлорномолибдатным реактивом — по п. 2.3.2 со следующим дополнением:

в каждую колбу прибавляют по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски. Приливают 20 см³ хлорномолибдатного реактива и 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина 0,0015 г/см³. Растворы нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, затем охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3.1—2.3.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю мышьяка в процентах находят по градуировочному графику.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли мышьяка приведены в таблице.

| Массовая доля мышьяка | Нормы точности и нормативы контроля точности, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta$ | $d_к$ | $d_2$ | $d_1$ | $\delta$ |
| 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 » 0,10 » | 0,010 | 0,012 | 0.010 | 0,012 | 0,006 |
| » 0,10 » 0,25 » | 0,016 | 0,020 | 0,017 | 0,020 | 0,010 |

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на реакции окисления мышьяка (III) до мышьяка (V) в солянокислой среде раствором бромноватокислого калия. Эквивалентную точку определяют по изменению потенциала платинового электрода по отношению к потенциалу насыщенного каломельного или вольфрамового электрода. Мышьяк предварительно отделяют от сопутствующих элементов дистилляцией в виде треххлористого мышьяка в присутствии бромистого калия и сернокислого гидразина.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования.

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

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм³: 0,2784 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см³ воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия по мышьяку ($T$) устанавливают следующим образом: в стакан вместимостью 300 см³ приливают 10 см³ стандартного раствора А и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3. Одновременно титруют раствор контрольного опыта.

Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия ($T$) по мышьяку в г/см³ вычисляют по формуле

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

где $m$ — масса мышьяка в аликвотной части стандартного раствора, г;

$V$ — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование стандартного раствора, см³;

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

Раствор допускается готовить из фиксанала, при этом $T = 0{,}000375$ г/см³.

Остальные реактивы и растворы — по п. 2.2.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.3. Проведение анализа

Навеску чугуна массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Дистиллат собирают в стакан-приемник вместимостью 250—300 см³, в который предварительно налито 30—40 см³ воды, отгоняют не менее $^2/_3$ первоначального объема раствора.

Стакан с дистиллатом помещают в прибор для потенциометрического титрования, опускают мешалку и электроды; мешалку приводят во вращение и перемешивают раствор в течение 0,5—1 мин. Затем, не выключая мешалку, раствор титруют, добавляя по каплям раствор бромноватокислого калия из микробюретки до получения скачка потенциала.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot T}{m_1} \cdot 100,$$

где $V_2$ — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см$^3$;

$V_1$ — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см$^3$;

$T$ — массовая концентрация раствора бромноватокислого калия по мышьяку, г/см$^3$;

$m_1$ — масса навески чугуна, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли мышьяка приведены в таблице.

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru