Группа В09

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

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/см^3.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841—74 и растворы 0,05 и 0,0015 г/см^3.

Раствор восстановительный: раствор сернокислого гидразина 0,05 г/см^3, 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/см^3.

Фенолфталеин, индикатор, спиртовой раствор 0,01 г/см^3.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 0,001 г/см^3.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

Серномолибдатный реактив.

12,5 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см^3 воды, отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). В стакан вместимостью 1 дм^3 приливают 500 см^3 воды и медленно при перемешивании приливают 190 см^3 серной кислоты, охлаждают и постепенно при перемешивании приливают охлажденный раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор молибденовокислого аммония в серной кислоте устойчив 2 мес.

Кислота хлорная плотностью 1,51 г/см^3.

Хлорномолибдатный реактив.

8,1 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 250 см^3 воды. В стакан вместимостью 1 дм^3 приливают 300 см^3 воды, 350 см^3 хлорной кислоты и перемешивают, затем постепенно при перемешивании к полученному раствору приливают охлажденный раствор молибденовокислого аммония. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор молибденовокислого аммония в хлорной кислоте устойчив 2 мес.

Кислота аскорбиновая, раствор 0,005 г/см^3.

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/см^3:

0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см^3 раствора гидроокиси натрия в стакане вместимостью 100 см^3, нейтрализуют раствором серной кислоты 1:4 по фенолфталеину и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, 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 дм^3 в воде, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор Б с массовой концентрацией мышьяка 0,01 мг/см^3:

10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, 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 см^3, приливают 20 см^3 смеси соляной и азотной кислот и 20 см^3 серной кислоты 1:1. Растворяют навеску при умеренном нагревании и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 20 см^3 соляной кислоты и количественно с помощью 25—30 см^3 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, %				
	Δ	$d_к$	d_2	d_3	δ
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/дм^3: 0,2784 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см^3 воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия по мышьяку (T) устанавливают следующим образом: в стакан вместимостью 300 см^3 приливают 10 см^3 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/см^3 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, см^3;

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

Раствор допускается готовить из фиксанала, при этом $T = 0{,}000375$ г/см^3.

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 см^3 и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Дистиллат собирают в стакан-приемник вместимостью 250—300 см^3, в который предварительно налито 30—40 см^3 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